

# PCT

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire <b>27881-0564</b>	<b>POUR SUITE</b> voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après <b>A DONNER</b>	
Demande internationale n° <b>PCT/CA 98/ 00987</b>	Date du dépôt international(jour/mois/année) <b>21/10/1998</b>	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) <b>22/10/1997</b>
Déposant  <b>HYDRO-QUEBEC et al.</b>		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

2. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

3. ☐ La demande internationale contient la divulgation d'un listage de séquence de nucléotides ou d'acides aminés et la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage de séquence

☐ déposé avec la demande internationale

☐ fourni par le déposant séparément de la demande internationale

☐ sans être accompagnée d'une déclaration selon laquelle il n'inclut pas d'éléments allant au-delà de la divulgation faite dans la demande internationale telle qu'elle a été déposée.

☐ transcrit par l'administration

4. En ce qui concerne le titre, ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.

☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'abrégé,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant

☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la suivante:

Figure n° 10 ☒ suggérée par le déposant.

☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.

☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

☐ Aucune des figures n'est à publier.

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

mande internationale No

PCT/CA 98/00987

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 B22F9/02 B22F9/04 B22F1/00 C01B3/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 B22F C22C H01M C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 162 108 A (BOGDANOVIC BORISLAV) 10 novembre 1992 voir colonne 5, ligne 21 - ligne 34 ---	1-14
X	US 5 536 586 A (TSUSHIO YOSHINORI ET AL) 16 juillet 1996 voir figure 13 voir exemple 8 ---	1-14
X	US 5 554 456 A (OVSHINSKY STANFORD R ET AL) 10 septembre 1996 voir colonne 12, ligne 32 - ligne 35 voir colonne 12, ligne 65 - colonne 13, ligne 15 ---	1-14
X	WO 96 19594 A (ENERGY CONVERSION DEVICES INC) 27 juin 1996 voir page 18, ligne 8 - ligne 23 ---	1-14
	-/--	



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 février 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19/02/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Riba Vilanova, M

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CHEN Y ET AL: "FORMATION OF METAL HYDRIDES BY MECHANICAL ALLOYING" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 217, no. 2, 1 février 1995, pages 181-184, XP000486485 voir le document complet ---	1-14
X	FUJII H ET AL: "Hydriding properties of the Mg <sub>2</sub> Ni-H system synthesized by reactive mechanical grinding" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 232, no. 1-2, janvier 1996, page 116-119 XP004077233 voir le document complet ---	1-14
X	HUOT J ET AL: "Mechanical alloying of Mg-Ni compounds under hydrogen and inert atmosphere" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 231, 15 décembre 1995, page 815-819 XP004077434 voir le document complet -----	1-14

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/CA 98/00987



Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5162108	A	10-11-1992	DE 3247360 A	05-07-1984
			AU 568524 B	07-01-1988
			AU 2275483 A	28-06-1984
			CA 1225077 A	04-08-1987
			CA 1233157 C	23-02-1988
			DE 3382583 A	30-07-1992
			DK 145791 A	12-08-1991
			DK 592283 A, B,	23-06-1984
			EP 0112548 A	04-07-1984
			EP 0316968 A	24-05-1989
			IE 58026 B	16-06-1993
			IE 58010 B	16-06-1993
			JP 59174501 A	03-10-1984
			US 4798718 A	17-01-1989
			US 4554152 A	19-11-1985
			US 5199972 A	06-04-1993
US 5536586	A	16-07-1996	JP 6299272 A	25-10-1994
			DE 4405497 A	25-08-1994
US 5554456	A	10-09-1996	US 5506069 A	09-04-1996
			US 5616432 A	01-04-1997
			US 5536591 A	16-07-1996
			AU 694033 B	09-07-1998
			AU 5676196 A	29-11-1996
			CA 2219522 A	14-11-1996
			EP 0826249 A	04-03-1998
			NO 975138 A	07-01-1998
			WO 9636083 A	14-11-1996
			AU 697537 B	08-10-1998
			AU 2654295 A	05-01-1996
			CA 2191114 A	21-12-1995
			EP 0765531 A	02-04-1997
			JP 10501370 T	03-02-1998
			WO 9534918 A	21-12-1997
			AU 6039496 A	29-11-1996
			CA 2219231 A	14-11-1996
			EP 0832501 A	01-04-1998
			NO 975139 A	07-01-1998
			WO 9636084 A	14-11-1996
			AU 5385596 A	07-11-1996
			CA 2215666 A	24-10-1996
			EP 0823134 A	11-02-1998
			WO 9633518 A	24-10-1996
WO 9619594	A	27-06-1996	AU 4469196 A	10-07-1996
			CA 2206252 A	27-06-1996
			EP 0799324 A	08-10-1997

PCT

REC'D 31 JAN 2000

## RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire 27881-0564	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/CA98/00987	Date du dépôt international (jour/mois/année) 21/10/1998	Date de priorité (jour/mois/année) 22/10/1997
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB B22F9/02		
Déposant HYDRO-QUEBEC et al.		
<p>1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.</p> <p>2. Ce RAPPORT comprend 5 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).</p> <p>Ces annexes comprennent 15 feuilles.</p>		
<p>3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:</p> <ul style="list-style-type: none"><li>I <input checked="" type="checkbox"/> Base du rapport</li><li>II <input type="checkbox"/> Priorité</li><li>III <input type="checkbox"/> Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle</li><li>IV <input type="checkbox"/> Absence d'unité de l'invention</li><li>V <input checked="" type="checkbox"/> Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration</li><li>VI <input type="checkbox"/> Certains documents cités</li><li>VII <input type="checkbox"/> Irrégularités dans la demande internationale</li><li>VIII <input type="checkbox"/> Observations relatives à la demande internationale</li></ul>		
Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 18/05/1999	Date d'achèvement du présent rapport 27. 01. 00	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Boureau, J-L N° de téléphone +49 89 2399 8454 	

**RAPPORT D'EXAMEN  
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/CA98/00987

**I. Bas du rapport**

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées, dans le présent rapport, comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications.*) :

**Description, pages:**

1,2,4,8,9,11,14, 19	version initiale			
3,5-7,12,13, 15-18	reçue(s) le	07/10/1999	avec la lettre du	05/10/1999
10,10a	reçue(s) le	16/12/1999	avec la lettre du	14/12/1999

**Revendications, N°:**

1-3,11-14	telle(s) que modifiée(s) en vertu de l'article 19			
4-10	reçue(s) le	16/12/1999	avec la lettre du	14/12/1999

**Dessins, feuilles:**

1/40-40/40	version initiale
------------	------------------

2. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description, pages :
- ☐ des revendications, n°s :
- ☐ des dessins, feuilles :

3. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

4. Observations complémentaires, le cas échéant :

**RAPPORT D'EXAMEN  
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/CA98/00987

---

**V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

**1. Déclaration**

Nouveauté	Oui : Revendications 1-14
	Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications 1-14
	Non : Revendications
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-14
	Non : Revendications

**2. Citations et explications**

**voir feuille séparée**

**Concernant I point V**

**Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

Il est fait référence au document suivant:

D1: FUJII H ET AL: 'Hydriding properties of the Mg<sub>2</sub>Ni-H system synthesized by reactive mechanical grinding' JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 232, no. 1-2, janvier 1996, page 116-119 XP004077233

L'invention concerne un procédé de préparation d'un nanocomposite de structure nanocristalline à base de magnésium et d'un ou plusieurs autres éléments ou composés connus pour absorber l'hydrogène et être peu miscibles au broyage avec le magnésium ou son hydrure.

Un tel procédé est par exemple connu du document D1 (voir sections 2. *Experimental* et 3. *Results and discussions*). Ce document décrit la fabrication d'un nanocomposite obtenu par broyage réactif sous hydrogène du composé Mg<sub>2</sub>Ni contenant de faibles quantités de Mg pur et MgNi<sub>2</sub>. La teneur en hydrogène après 80 heures de broyage est de 1,6% en poids (Mg<sub>2</sub>NiH<sub>1,6</sub>) (voir Fig. 3).

Le procédé défini à la **revendication 1** de la demande se distingue de ce procédé connu en ce que:

(a) on soumet à une hydrogénation du magnésium ou un composé à base de magnésium connu pour absorber l'hydrogène en vue d'obtenir l'hydrure correspondant sous la forme d'une poudre,

(b) on mélange la poudre d'hydrure ainsi obtenue avec l'autre ou les autres éléments ou composés ou un hydrure de ce ou ces autres éléments ou composés,



(c) on soumet le mélange ainsi obtenu à un broyage mécanique intense jusqu'à obtention du nanocomposite correspondant sous la forme hydrure, et si requis,

(d) on soumet le nanocomposite obtenu à l'étape (c) à une désorption d'hydrogène.

Le document D1 ne décrit pas le mélange d'une poudre d'hydrure avec un autre élément, composé ou hydrure de ceux-ci connu pour absorber l'hydrogène (étape (a)). Il en est de même pour les autres documents de l'art antérieur disponible.

L'art antérieur ne suggère pas non plus d'utiliser cette mesure pour produire un nanocomposite permettant un meilleur stockage et transport d'hydrogène.

Par suite, l'objet de la revendication 1 est nouveau et implique une activité inventive. Il est aussi applicable industriellement (Article 33 (2 à 4) PCT).

Cette conclusion s'applique aussi au nanocomposite obtenu selon la **revendication 13** et à son utilisation selon la **revendication 14**. Comme il ressort de la description de la demande, il est vraisemblable que la structure du nanocomposite obtenu par le procédé revendiqué autorise de meilleures performances d'absorption d'hydrogène.

Les **revendications 2 à 12** dépendent de la revendication 1 et satisfont donc également, en tant que telles, aux conditions requises par le PCT en ce qui concerne la nouveauté et l'activité inventive.

poudre d'Al;

les figures 10 et 11 sont des courbes donnant le taux d'absorption en hydrogène mesuré en fonction du temps lors d'un premier et d'un second cycles d'absorption effectués à différentes températures mais sous une même pression de 150 psi sur une poudre d'un nanocomposite selon l'invention préparée par broyage mécanique intense durant 20 heures puis désorption d'un mélange d'une poudre polycristalline commerciale de  $\text{MgH}_2$  avec 5% at. d'une poudre de V;

la figure 12 est une courbe analogue à celle de la figure 7, donnant le taux d'absorption en hydrogène mesuré en fonction du temps lors d'un premier cycle d'absorption effectué à différentes températures mais sous une même pression de 150 psi sur une poudre d'un nanocomposite de Mg et V selon l'invention préparée par broyage mécanique intense durant 20 heures puis désorption d'un mélange d'une poudre polycristalline commerciale de  $\text{MgH}_2$  avec 10% at. d'une poudre de V;

la figure 13 est une courbe de diffraction au rayon X montrant des pics associés à la présence simultanée de  $\text{MgH}_2$ , de VH et d'une nouvelle phase ( $\gamma \text{MgH}_2$ ) dans une poudre nanocristalline obtenue après broyage mécanique intense pendant 20 heures d'un mélange d'une poudre polycristalline commerciale de  $\text{MgH}_2$  avec 5% at. d'une poudre de V;

la figure 14 est une courbe de diffraction similaire à celle de la figure 13, cette courbe montrant les pics associés à la présence de Mg et de V dans la poudre nanocristalline utilisée lors des essais d'absorption reportées sur la figure 13, après désorption;

la figure 15 est une courbe donnant le taux de désorption en hydrogène mesuré en fonction du temps lors d'un premier cycle de désorption effectué à des températures différentes mais sous une même pression de 0 psi sur une poudre d'un nanocomposite selon l'invention préparée par broyage mécanique intense durant 20 heures puis désorption d'un mélange d'une poudre polycristalline commerciale de  $\text{MgH}_2$  avec 5% at. d'une poudre de V;

la figure 16 est une courbe analogue à celle de la figure 10 si ce n'est que le nanocomposite préparé et utilisé pour les mesures contenait 3% at. de V uniquement;

différentes températures mais sous une même pression de 150 psi sur des poudres d'un nanocomposite selon l'invention préparée par broyage intense durant 20 heures puis désorption d'un mélange d'une poudre de  $Mg_2NiH_4$  avec 10% de V;

la figure 24 est une courbe analogue à celle de la figure 23 et donnée à titre comparatif, pour laquelle les mesures ont été effectuées dans les mêmes conditions mais en utilisant une poudre nanocristalline obtenue par broyage intense durant 20 heures puis désorption d'une poudre de  $Mg_2NiH_4$  sans ajout de V;

la figure 25 est une courbe donnant les taux d'absorption en hydrogène mesurés en fonction du temps lors de cycles d'absorption effectués à différentes températures sous une pression de 150 psi sur une poudre d'un nanocomposite selon l'invention préparée par broyage mécanique intense durant 20 heures puis désorption et exposition à l'air pendant deux jours, d'un mélange de  $MgH_2$  avec 5% at. de V;

la figure 26 est une courbe isotherme de pression-concentration obtenue à une température de 563°K avec un nanocomposite selon l'invention préparé par broyage mécanique intense durant 20 heures d'un mélange d'une poudre de  $MgH_2$  avec 10% at. de V;

la figure 27 est une courbe donnant les taux d'absorption en hydrogène mesurés en fonction du temps lors de premiers cycles d'absorption effectués à 302°K sous une pression de 150 psi sur les poudres de nanocomposites selon l'invention préparées par broyage intense durant 20 heures puis désorption d'un mélange d'une poudre de  $MgH_2$  avec 5% at. d'un métal de transition  $T_m$  choisi parmi Ti, V, Mn, Fe, Ni, cette même courbe donnant également à titre de référence la mesure d'absorption obtenue sur une poudre nanocristalline de  $MgH_2$  sans aucun additif;

les figures 28 et 29 sont des courbes identiques à celles illustrées sur la figure 27, si ce n'est les températures d'absorption qui ont été de 373°K et 423°K, respectivement;

la figure 30 est une courbe donnant les taux de désorption d'hydrogène mesurés à 0 psi et 508°K sur des poudres nanocristallines selon l'invention obtenues par broyage mécanique intense durant 20 heures d'un mélange d'une poudre de  $MgH_2$  avec 5% at. d'un métal transition  $T_m$  choisi parmi Ti, V, Mn et Fe;

la figure 31 est une courbe identique à celle de la figure 30 dans laquelle la désorption a été effectuée à 573°K, cette même courbe donnant également la désorption obtenue sur une poudre nanocristalline constituée de  $\text{MgH}_2$  uniquement à titre de référence;

5 la figure 32 est une courbe donnant le taux d'absorption d'hydrogène mesuré en fonction du temps lors d'un premier cycle d'absorption effectué à différentes températures sous une pression de 150 psi sur une poudre d'un nanocomposite selon l'invention préparée par broyage mécanique intense durant 20 heures et désorption d'un mélange de  $\text{MgH}_2$  avec 5% at. de Cr;

10 la figure 33 est une courbe donnant le taux d'absorption d'hydrogène mesuré en fonction du temps lors d'un premier cycle d'absorption effectué à différentes températures sous une pression de 150 psi sur une poudre d'un nanocomposite selon l'invention préparée par broyage mécanique intense durant 20 heures et désorption d'un mélange de  $\text{MgH}_2$  avec 5% at. de Ca;

15 la figure 34 est une courbe donnant le taux d'absorption d'hydrogène mesuré en fonction du temps lors d'un premier cycle d'absorption effectué à différentes températures sous une pression de 150 psi sur une poudre d'un nanocomposite selon l'invention préparée par broyage mécanique intense durant 20 heures et désorption d'un mélange de  $\text{MgH}_2$  avec 5% at. de Ce;

20 la figure 35 est une courbe donnant le taux d'absorption d'hydrogène mesuré en fonction du temps lors d'un premier cycle d'absorption effectué à différentes températures sous une pression de 150 psi sur une poudre d'un nanocomposite selon l'invention préparée par broyage mécanique intense durant 20 heures et désorption d'un mélange de  $\text{MgH}_2$  avec 5% at. de Y;

25 la figure 36 est une courbe donnant les taux d'absorption d'hydrogène mesuré en fonction du temps lors d'un premier cycle d'absorption effectué à différentes températures sous une pression de 150 psi sur une poudre d'un nanocomposite selon l'invention préparée par broyage mécanique intense durant 20 heures et désorption d'un mélange de  $\text{MgH}_2$  avec 5% at. de La;

30 la figure 37 est une courbe donnant les taux d'absorption d'hydrogène mesurés en fonction du temps lors du premier cycle d'absorption effectué à différentes températures sous une pression de 150°C d'un nanocomposite selon l'invention préparé par broyage mécanique intense durant 20 heures puis

FEUILLE MODIFIEE

désorption d'un mélange d'une poudre  $MgH_2$  avec 5% at. de Ce et 5% at. de La;

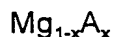
la figure 38 est une courbe donnant les taux d'absorption d'hydrogène mesurés en fonction du temps lors du premier cycle d'absorption effectué à différentes températures sous une pression de 150 psi d'un nanocomposite selon l'invention préparé par broyage mécanique intense durant 20 heures puis désorption d'un mélange d'une poudre  $MgH_2$  avec 5% at. de Ce et 5% at. de La et 5% at. de V;

la figure 39 est une courbe donnant les taux d'absorption d'hydrogène mesurés en fonction du temps lors du premier cycle d'absorption effectué à différentes températures sous une pression de 150 psi sur un nanocomposite selon l'invention préparé par broyage mécanique intense durant 20 heures puis désorption d'un mélange d'une poudre  $MgH_2$  avec 7% en poids de V et 30% en poids de  $LaNi_5$ ; et

la figure 40 est une courbe donnant le taux de désorption en hydrogène mesuré en fonction du temps lors d'un premier cycle de désorption effectué à une pression de 0.015 MPa à une température de 523°K sur des poudres nanocristallines selon l'invention préparées par broyage intense durant 20 heures puis désorption d'un mélange d'une poudre de  $MgH_2$  avec 5% at. de Ni;  $MgH_2$  avec 5% at. de La;  $MgH_2$  avec 5% at. de V;  $MgH_2$  avec 30% en poids de  $LaNi_5$ ; et  $MgH_2$  avec 7% en poids de V et 30% en poids de  $LaNi_5$ , respectivement.

#### Description de l'état de la technique

La demande de brevet internationale publiée le 8 août 1996 sous le numéro WO 96/23906 décrit de nouveaux composés capables d'absorber de l'hydrogène avec une très bonne cinétique. Ces nouveaux composés se présentent sous la forme de poudres de particules nanocristallines de formule:



dans laquelle A peut représenter divers métaux dont le vanadium (V) et le niobium (Nb) et x est une fraction atomique comprise entre 0 et 0,3. Par "particules nanocristallines", on entend des particules dont les grains ont une taille moyenne comprise entre 0.1 et 100 nm.

Dans la demande WO 96/23906, il est également décrit que les composés en question peuvent être préparés en soumettant un mélange de

MgH<sub>2</sub> mais la cinétique à basse température (302°K) est à peu près la même. Par contre, dans le cas du broyage du MgH<sub>2</sub> avec Al, les cinétiques sont moins bonnes à toutes les températures.

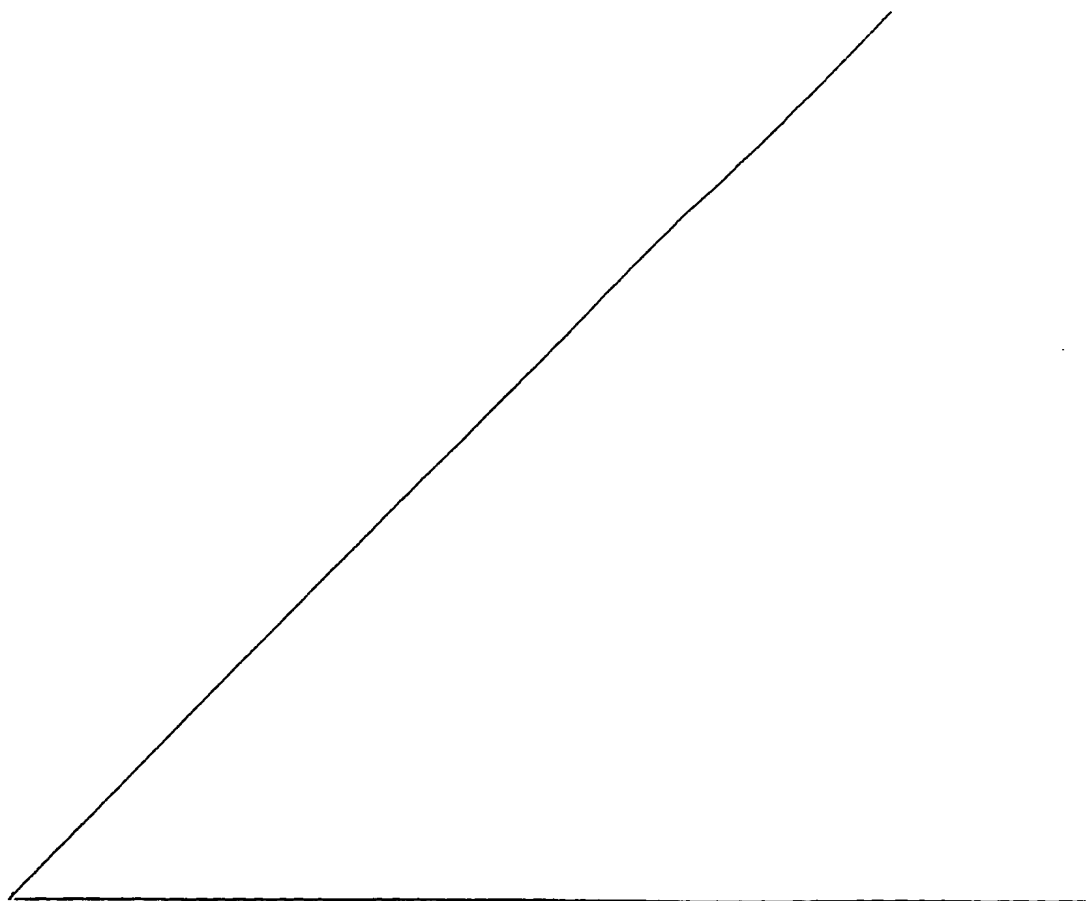
Un article de FUJII H. et al publié dans le JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 232 (1996), L16-L19, décrit la fabrication d'une poudre de Mg<sub>2</sub>NiH<sub>1.8</sub> ayant une taille de grain de quelques nanomètres par broyage mécanique intense de Mg<sub>2</sub>Ni sous une atmosphère d'hydrogène. La poudre de Mg<sub>2</sub>NiH<sub>1.8</sub> obtenue est décrite comme étant un « composite » dans la mesure où les gains obtenus sont composés d'une matrice cristalline et d'une phase d'interface désordonnée qui constitue des joints de grain. Il ne s'agit donc pas d'un composite au sens où l'on entend dans le cadre de la présente invention, c'est-à-dire d'une poudre constituée de deux types de grains dont les compositions chimiques sont différentes. L'une et l'autre de ces deux phases sont constituées du même produit Mg<sub>2</sub>Ni qui est pur dans la matrice et hydrogéné dans l'interface, ce qui explique le taux d'hydrogénation mesuré de 1.8 qui est très inférieur à celui des nanocomposites selon l'invention où le taux d'hydrogénation du magnésium ou du composé à base de magnésium se doit d'être celui de l'hydrure correspondant (Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> dans le cas de Mg<sub>2</sub>Ni). À ce sujet, l'article précise dans son paragraphe 3 qu'on ne trouve aucune trace de Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> même après 80 h de broyage. En outre, les résultats rapportés sont très différents de ceux obtenus dans le cadre de la présente invention.

### Résumé de l'invention

En poursuivant les travaux de recherches ci-dessus rapportés, il a été découvert, de façon surprenante, que si (1) on utilise comme produit de départ un hydrure de magnésium ou un hydrure d'un alliage à base de magnésium en combinaison avec un autre élément ou composé connu pour absorber l'hydrogène mais pour ne pas former lors du broyage intense un alliage avec le magnésium, et (2) on soumet un mélange de poudres de ces produits de départ à un broyage mécanique intense, on obtient un composite de structure nanocristalline (ci-après appelé « nanocomposite ») ayant des performances très supérieures à tout ce que l'on pouvait prévoir des résultats des travaux déjà effectués et précédemment rapportés.

Sur la base de cette découverte, la présente invention a donc pour premier objet un procédé de préparation d'un nanocomposite à base de magnésium et d'un autre élément ou composé connu pour absorber l'hydrogène et être peu miscible au broyage avec le magnésium ou son hydrure, caractérisé en ce que :

- 5 a) on soumet du magnésium ou un composé à base de magnésium connu pour absorber l'hydrogène à une hydrogénation en vue d'obtenir l'hydrure correspondant sous la forme d'une poudre;
- b) on mélange la poudre d'hydrure ainsi obtenue avec l'autre élément ou composé ou un hydrure de cet autre élément ou composé;
- 10 c) on soumet le mélange ainsi obtenu à un broyage mécanique intense jusqu'à obtention du nanocomposite correspondant sous la forme d'un hydrure; et, si requis,
- d) on soumet le nanocomposite obtenu à l'étape (c) à une désorption d'hydrogène.
- 15 Il est à noter que les étapes (a), (b), et (c) pourraient aussi être combinées en broyant mécaniquement un mélange de poudre sous une pression d'hydrogène en vue d'effectuer simultanément l'hydrogénation des composés.



Rh, Ru, Zr, Be, Cr, Ge, Si, Li ou leurs hydrures. Parmi ceux-ci, V, Ti et Nb se sont avérés être extrêmement performants. Plutôt que d'utiliser du vanadium (V) de haute pureté dont le coût est élevé, il peut être avantageux d'utiliser du ferro-vanadium tel que ceux de JAPAN INDUSTRIAL STANDARD no 1 dont la composition en pourcentage exprimée en poids est la suivante:

1)  $V_{80.2}; Fe_{15.8}; Al_{3.19}; Si_{0.64}; S_{0.10}; P_{0.02}$

2)  $V_{81.3}; Fe_{14.1}; Al_{3.27}; Si_{0.51}; O_{0.51}; N_{0.07}$

L'autre produit peut aussi être constitué par une poudre d'un ou plusieurs composés choisi dans le groupe constitué par  $LaNi_5$ ,  $MnNi_5$ ,  $ZrMn_2$ ,  $TiMn_2$ ,  $Mg_2Ni$  et leurs hydrures, les solution solides de formules  $V_{1-y}Ti_y$  où y varie entre 0 et 1,  $(V_{0.9}Ti_{0.1})_{0.95}Fe_{0.05}$  et les alliages amorphes de Mg-Ni.

La poudre de cet autre produit peut être utilisée telle quelle, à savoir être mélangée en quantité adéquate avec la poudre de l'hydru de Mg ou du composé à base du magnésium puis broyer simultanément avec celle-ci. La poudre cet autre produit peut toutefois, elle aussi, être soumise à une hydrogénation préliminaire en vue de la convertir en hydru de avant son mélange et son broyage avec l'hydru de magnésium ou d'hydru de d'un composé à base de magnésium.

De préférence, à l'étape (b) du procédé selon l'invention, on utilise l'autre élément ou composé en quantité telle que le pourcentage atomique ou molaire de cet autre élément ou composé dans le mélange soit inférieur ou égal à 10%. Plus préférentiellement encore, de pourcentage atomique choisi est de 3 ou 5%.

Le broyage mécanique intense peut être effectué de n'importe quelle façon connue. À ce sujet, on peut se référer au contenu des demandes de brevet internationales ci-dessus mentionnées. De préférence, on peut procéder au broyage mécanique intense des poudres dans un broyeur à barre ou à billes de type commercialisés sous les marques FRITCH et ZOZ pendant une période de l'ordre de 5 à 20 heures ou plus. De préférence aussi, on effectuera ce broyage sous atmosphère inerte. Le broyage peut être effectué en une seule étape ou en deux (broyage initial de chacune des poudres puis broyage de celles-ci ensemble). Dans tous les cas, il est essentiel que le composite obtenu soit nanocristallin.

Tel que précédemment indiqué, il est aussi possible de combiner les étapes (a), (b) et (c) en broyant le mélange de poudre sous une atmosphère



d'hydrogène de façon à hydrogéner simultanément les composés.

Le produit final ainsi préparé est un nanocomposite dont les composantes sont extrêmement fines et intimement connectées. Ce nanocomposite contient un grand nombre de défauts de structure qui facilitent la désorption de l'hydrogène. Il n'y a pas ou pratiquement pas de formation d'alliage 5 puisque les composantes Mg ou son hydrure et l'autre élément ou composé, tel V, Ti, Fe ou Nb sont non ou peu miscibles l'une dans l'autre lors du broyage.

Les nanocomposites selon l'invention surclassent tous les matériaux de stockage de l'hydrogène connus de la Demanderesse, incluant ceux décrits 10 dans les demandes de brevet internationales ci-dessus mentionnées. Les problèmes de cinétique d'absorption du Mg sont pour ainsi dire résolus puisque les nanocomposites selon l'invention absorbent plus de 3% en poids d'hydrogène pratiquement à la température de la pièce, en quelques minutes. Quant à la 15 désorption, la cinétique est extrêmement élevée aussi, même à des températures aussi basses que 200, 225 et 250°C (voir la figure 15). Enfin, le coût de ces nanocomposites est faible, surtout dans le cas du composite obtenu à partir de  $MgH_2$  et 5% V, vu la faible quantité de V requise pour obtenir de bonnes performances.

Les figures 10 et 11 montrent les courbes d'absorption obtenues sur 20 un nanocomposite préparé par broyage mécanique intense pendant 20 heures d'une poudre commerciale de  $MgH_2$  (325 mesh) avec 5% at. d'une poudre de V pur. Ces courbes sont à comparer avec celles des Figures 7 à 9, qui rapportent des essais effectués aux mêmes températures et sous la même pression d'absorption (150 psi).

25 Comme on peut le constater, les nanocomposites selon l'invention ont une cinétique d'absorption beaucoup plus rapide que celles du magnésium ou des alliages de Mg et Al préparés selon une technique analogue (à savoir à partir d'une poudre d'hydrure de Mg). En fait, même à 29°C (302°K), les nanocomposites selon l'invention sont capables d'absorber de l'hydrogène alors que les produits 30 illustrés sur les Figures 7 à 9 ne le sont pas. À des températures aussi basses que 150°C (423°K), ils sont également capables d'absorber l'hydrogène de façon quasi instantanée, alors que l'absorption est extrêmement lente dans le cas des produits des figures 7 à 9.

était beaucoup plus rapide et efficace que la première. Ceci confirme à nouveau que le procédé selon l'invention conduit à une activation immédiate des interfaces du nanocomposite et, de là, à une meilleure capacité d'absorber.

La figure 15 montre les courbes de désorption obtenues lors d'un premier cycle de désorption à différentes températures de nanocomposite préparé à partir de  $\text{MgH}_2$  et 5% at. V (à savoir même que celui utilisé pour les essais rapportés sur les figures 10 et 11). Comme on peut le constater, cette courbe montre que la désorption commence à s'effectuer à partir de 473K (200°C). Cette courbe montre aussi que la désorption est presque complète après 1000 secondes à 523° K (250°C) ce qui est extraordinaire pour un composé qui est pratiquement du Mg pur. Il convient en effet de rappeler que le Mg pur (c'est-à-dire le  $\text{MgH}_2$  polycristallin) nécessite des températures de l'ordre de 350°C pour désorber l'hydrogène en 1500 secondes (voir figure 2).

La figure 16 est analogue à la figure 10 si ce n'est que le nanocomposite utilisé a été préparé par broyage mécanique intense de  $\text{MgH}_2$  avec 3% at. seulement de V. Comme on peut le constater, les résultats sont, là encore, excellents. Il semble donc que ce ne soit pas la quantité de V qui importe, mais plutôt sa présence en quantité suffisante pour activer les surfaces et interfaces entre les grains.

Les figures 17 et 18 montrent les courbes d'absorption obtenues à 300°C et 100°C respectivement sous une pression de 150 psi avec un nanocomposite selon l'invention préparée par broyage mécanique intense de  $\text{MgH}_2$  avec 5% at. de Nb, élément connu lui aussi pour absorber l'hydrogène et être peu miscible au broyage avec Mg. Comme on peut le constater, les résultats obtenus sont très comparables à ceux rapportés pour les nanocomposites contenant du V. On peut donc généraliser l'invention à l'usage d'autres éléments ou composés ayant les mêmes propriétés, tels à ceux que précédemment mentionnés.

La figure 19 est une courbe de diffraction effectuée sur le produit de broyage obtenu pour les essais reportés sur les figures 17 et 18. Comme on peut le constater, cette courbe montre encore qu'il y a eu transfert d'hydrogène de  $\text{MgH}_2$  à Nb. On identifie aussi la présence d'une nouvelle phase métastable ( $\gamma \text{MgH}_2$ ).

La figure 20 montre les courbes d'absorption et désorption obtenues à 250°C sous une pression de 150 psi avec un nanocomposite selon l'invention

préparé par broyage mécanique intense de  $\text{MgH}_2$  avec 5% at. de Pd, élément connu pour catalyser l'absorption d'hydrogène. Comme on peut le constater, il y a un effet bénéfique (*viz.* une absorption beaucoup plus rapide) lorsque l'on utilise Pd. L'effet est moindre qu'avec V ou Nb mais il est néanmoins notable.

La figure 21 montre qu'un nanocomposite selon l'invention préparé par broyage mécanique intense de  $\text{MgH}_2$  avec un composé connu pour absorber l'hydrogène tel que  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ , offre une bonne performance aussi. Cette performance est moins bonne que celle obtenue avec un mélange de  $\text{MgH}_2$  et V mais elle est néanmoins là. En fait, le résultat obtenu est dans tous les cas meilleur que celui obtenu à  $100^\circ\text{C}$  pour le  $\text{MgH}_2$  pur broyé.

La figure 22 est à comparer à la figure 21. Elle montre qu'un nanocomposite selon l'invention préparé par broyage mécanique intense de  $\text{MgH}_2$  avec  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  est très légèrement meilleur que celui obtenu avec  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ . La différence est toutefois mineure.

La figure 23 montre les courbes d'absorption obtenues à différentes températures sous une pression de 150 psi avec un nanocomposite selon l'invention préparé par broyage mécanique intense pendant 5 heures de  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  avec 10% en poids de V. On remarque que ce nanocomposite absorbe presque 1.75% en poids d'hydrogène en 3000 secondes à la température de la pièce ( $302^\circ\text{K}$ ) ce qui est remarquable bien que légèrement moins performant que le  $\text{MgH}_2 + 5 \text{ at. } \% \text{ V}$  qui absorbe environ 2.75% en poids d'hydrogène au voisinage de la température de la pièce durant cette même période de temps (voir figure 10). Par contre, ce résultat est très supérieur à celui obtenu avec une poudre nanocristalline de  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  obtenue après un broyage de 20 heures (voir figure 24).

La figure 25 qui est à comparer à la figure 10 montre qu'une poudre nanocomposite selon l'invention à base de  $\text{MgH}_2$  et 5% at. de V peut être exposée à l'air pendant deux jours sans perdre ses propriétés. Ceci est très important d'un point de vue pratique.

La figure 26 est une courbe isotherme pression-concentration obtenue sur un nanocomposite selon l'invention préparé par broyage mécanique intense de  $\text{MgH}_2$  avec 10% at. de V. Cette courbe montre qu'à une température de  $563^\circ\text{K}$  ( $290^\circ\text{C}$ ), l'absorption et la désorption sont pratiquement immédiates sous une pression aussi basse qu'une atmosphère.

La figure 27 montre les courbes d'absorption obtenues avec des nanocomposites selon l'invention préparés par broyage mécanique intense de  $\text{MgH}_2$  avec 5% at. de divers éléments de transition. Comme on peut le constater, les résultats obtenus avec le titane sont supérieurs à ceux obtenus avec le vanadium. Les résultats obtenus avec le fer et le manganèse sont légèrement inférieurs mais très supérieurs à ceux obtenus avec l'ajout de nickel ou sans aucun ajout.

Les figures 28 et 29 sont des courbes analogues à celles illustrées sur la figure 27, à des températures très supérieures ( $373^\circ\text{K}/100^\circ\text{C}$  et  $423^\circ\text{K}/150^\circ\text{C}$ ). Comme on peut le constater, les différences associées à la présence des divers additifs s'estompent au fur et à mesure que les températures d'absorption s'élèvent.

La figure 30 montre des courbes de désorption obtenues sous une pression de 0 psi à  $508^\circ\text{K}$  ( $225^\circ\text{C}$ ) sur des nanocomposites selon l'invention incluant 5% at. d'un métal de transition choisi parmi Ti, V, Mn et Fe. Ces courbes montrent que la désorption lorsque le nanocomposite contient du titane, du vanadium et même du fer est très supérieure à celle obtenue lorsque l'additif est du manganèse.

La figure 31 est identique à la figure 30, si ce n'est que la température de désorption est de  $573^\circ\text{K}$  ( $300^\circ\text{C}$ ). Là encore, on peut constater qu'à haute température, les différences s'atténuent. Par contre, dans tous les cas, les résultats obtenus sont très supérieurs à ceux obtenus avec  $\text{MgH}_2$  pur.

Les figures 32 à 37 sont des courbes d'absorption obtenues à différentes températures sous une même pression avec des nanocomposites selon l'invention préparés par broyage mécanique intense de  $\text{MgH}_2$  avec respectivement 5% at. de Cr, Ca, Ce, Y et La. Ces métaux sont connus pour être capables d'absorber l'hydrogène et d'être peu ou non miscibles au broyage avec le Mg ou son équivalent. Comme on peut à nouveau le constater, d'excellents résultats sont obtenus.

Les figures 37 à 39 sont des courbes identiques, montrant l'absorption obtenue à diverses températures sous une même pression de 150 psi avec des nanocomposites selon l'invention préparés par broyage mécanique intense de  $\text{MgH}_2$  avec plus d'un élément ou composé additionnel. Là encore, ces

courbes montrent que d'excellents résultats sont obtenus.

La figure 40 montre les courbes de désorption obtenues à 523°K (250°C) sous une pression de 0.015 MPa avec divers nanocomposites selon l'invention. Comme on peut le constater, ceux à base de vanadium,  $\text{LaNi}_5$ , ou d'un mélange de vanadium et de  $\text{LaNi}_5$  sont extrêmement performants.

À titre d'information, le tableau I ci-dessous indique les transformations de phase au broyage après désorption d'hydrogène pour les différents types de nanocomposites exemplifiés, dont l'élément ajouté est un métal de transition choisi parmi Ti, V, Mn, Fe et Ni. Le tableau II ci-dessous indique l'énergie d'activation correspondante pour leur désorption. Comme on peut le constater, il est plus facile de désorber l'hydrogène des systèmes  $\text{MgH}_2$ -V,  $\text{MgH}_2$ -Fe et  $\text{MgH}_2$ -Ti que des systèmes  $\text{MgH}_2$ -Ni et  $\text{MgH}_2$ -Mn. Par contre, dans tous les cas, la désorption est beaucoup plus facile qu'avec  $\text{MgH}_2$  broyé seul ou, mieux encore,  $\text{MgH}_2$  non broyé seul.

TABLEAU I

Transformation de phase durant le broyage et la déshydrogénation

broyage mécanique

désorption

20

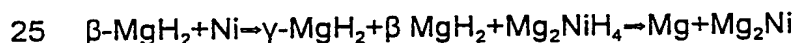
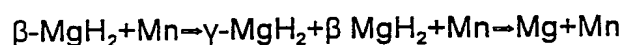


TABLEAU II

Énergie d'activation pour la désorption (KJ/mol)

30

Mg-Ti	Mg-V	Mg-Mn	Mg-Fe	Mg-Ni	$\text{MgH}_2$ broyé	$\text{MgH}_2$ non broyé
71.1	62.34	104.59	67.6	88.1	120	156

## REVENDEICATIONS

5

1. Procédé de préparation d'un nanocomposite de structure nanocristalline à base de magnésium et d'un ou plusieurs autres éléments ou composés connus pour absorber l'hydrogène et être peu miscibles au broyage avec le magnésium ou son hydrure, caractérisé en ce que :

10

(a) on soumet à une hydrogénation du magnésium ou un composé à base de magnésium connu pour absorber l'hydrogène en vue d'obtenir l'hydrure correspondant sous la forme d'une poudre;

15

(b) on mélange la poudre d'hydrure ainsi obtenue avec l'autre ou les autres éléments ou composés ou un hydrure de ce ou ces autres éléments ou composés;

(c) on soumet le mélange ainsi obtenu à un broyage mécanique intense jusqu'à obtention du nanocomposite correspondant sous la forme d'un hydrure; et, si requis,

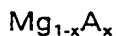
20

(d) on soumet le nanocomposite obtenu à l'étape (c) à une désorption d'hydrogène.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, à l'étape (a), on utilise du magnésium.

25

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, à l'étape (a), on utilise un composé à base de magnésium de formule :



30

dans lequel A est au moins un élément choisi dans le groupe constitué par Li, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Zr, Nb, Mo, In, Sn, O, Si, B, C, F et Be, et x est un nombre inférieur ou égal à 0,3.

35

FEUILLE MODIFIEE

4. Un procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'à l'étape (a), on utilise un composé à base de magnésium de formule :



dans lequel A et x sont définis comme dans la revendication 3, et z est un nombre compris entre -0,3 et +0,3.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, à l'étape (b), on utilise un autre élément et cet autre élément est choisi dans le groupe constitué par V, Ti, Fe, Co, Nb, Ca, Cs, Mn, Ni, Cu, Ce, Y, La, Pd, Hf, K, Rb, Rh, Ru, Zr, Be, Cr, Ge, Si, Li et leurs hydrures.

6. Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce que l'autre élément est V.

7. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'autre élément est Nb.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendication 1 à 4, caractérisé en ce que, à l'étape (b), on utilise un ou plusieurs autres composés choisis dans le groupe constitué par  $LaNi_5$ ,  $MnNi_5$ ,  $ZrMn_2$ ,  $TiMn_2$ ,  $Mg_2Ni$  et leurs hydrures, les solutions solides de formules  $V_{1-y}Ti_y$  où y varie de 0 à 1,  $(V_{0,9}Ti_{0,1})_{0,95}Fe_{0,05}$  et les alliages amorphes de Mg-Ni.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que, à l'étape (b), on utilise l'autre élément ou composé en quantité telle que le pourcentage atomique ou molaire de et autre élément ou composé dans le mélange soit inférieur ou égal à 10%.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que, à l'étape (b) on utilise l'autre élément ou composé en quantité telle que le pourcentage atomique de cet autre élément ou composé dans le mélange soit égal à 5%.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que, à l'étape (b), on utilise l'autre élément ou composé en quantité telle que le pourcentage atomique de cet autre élément ou composé dans le mélange soit égal à 3%.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 caractérisé en ce que, à l'étape (c), on soumet le mélange à un broyage mécanique intense dans un broyeur à billes pour une période comprise entre 5 et 20 heures.

10

13. Un nanocomposite de structure nanocristalline à base de magnésium et d'un ou plusieurs autres éléments ou composés connus pour absorber l'hydrogène, caractérisé en ce qu'il est obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 et il présente une microstructure très fine avec des interfaces activées.

15

14. Usage du nanocomposite selon la revendication 13 pour le stockage et le transport de l'hydrogène.

FEUILLE MODIFIEE



## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

## NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: ☒ BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

United States Patent and Trademark  
Office  
(Box PCT)  
Crystal Plaza 2  
Washington, DC 20231  
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

en sa qualité d'office élu

<b>Date d'expédition</b> (jour/mois/année) 30 juin 1999 (30.06.99)	
<b>Demande internationale no</b> PCT/CA98/00987	<b>Référence du dossier du déposant ou du mandataire</b> 27881-0564
<b>Date du dépôt international</b> (jour/mois/année) 21 octobre 1998 (21.10.98)	<b>Date de priorité</b> (jour/mois/année) 22 octobre 1997 (22.10.97)
<b>Déposant</b> SCHULZ, Robert etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:



dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

18 mai 1999 (18.05.99)



dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection



a été faite



n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI  
34, chemin des Colombettes  
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur: (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé

C. Carrié

no de téléphone: (41-22) 338.83.38

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/CA 98/00987

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6    B22F9/02    B22F9/04    B22F1/00    C01B3/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6    B22F    C22C    H01M    C01B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 162 108 A (BOGDANOVIC BORISLAV) 10 November 1992 see column 5, line 21 - line 34 ---	1-14
X	US 5 536 586 A (TSUSHIO YOSHINORI ET AL) 16 July 1996 see figure 13 see example 8 ---	1-14
X	US 5 554 456 A (OVSHINSKY STANFORD R ET AL) 10 September 1996 see column 12, line 32 - line 35 see column 12, line 65 - column 13, line 15 ---	1-14
X	WO 96 19594 A (ENERGY CONVERSION DEVICES INC) 27 June 1996 see page 18, line 8 - line 23 ---	1-14
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <span style="margin-left: 100px;"><input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</span>		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">12 February 1999</div>		Date of mailing of the international search report  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">19/02/1999</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Riba Vilanova, M</div>

RECEIVED

OCT 27 2000

GROUP 1700

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

C. Index Internationale No

PCT/CA 98/00987

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>✓CHEN Y ET AL: "FORMATION OF METAL HYDRIDES BY MECHANICAL ALLOYING" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 217, no. 2, 1 février 1995, pages 181-184, XP000486485 voir le document complet -----</p>	1-14
X	<p>✓FUJII H ET AL: "Hydriding properties of the Mg<sub>2</sub>Ni@H system synthesized by reactive mechanical grinding" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 232, no. 1-2, janvier 1996, page 116-119 XP004077233 voir le document complet -----</p>	1-14
X	<p>✓HUOT J ET AL: "Mechanical alloying of Mg@Ni compounds under hydrogen and inert atmosphere" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 231, 15 décembre 1995, page 815-819 XP004077434 voir le document complet -----</p>	1-14

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

L .ande internationale No

PCT/CA 98/00987

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5162108 A	10-11-1992	DE 3247360 A	05-07-1984
		AU 568524 B	07-01-1988
		AU 2275483 A	28-06-1984
		CA 1225077 A	04-08-1987
		CA 1233157 C	23-02-1988
		DE 3382583 A	30-07-1992
		DK 145791 A	12-08-1991
		DK 592283 A, B,	23-06-1984
		EP 0112548 A	04-07-1984
		EP 0316968 A	24-05-1989
		IE 58026 B	16-06-1993
		IE 58010 B	16-06-1993
		JP 59174501 A	03-10-1984
		US 4798718 A	17-01-1989
		US 4554152 A	19-11-1985
		US 5199972 A	06-04-1993
US 5536586 A	16-07-1996	JP 6299272 A	25-10-1994
		DE 4405497 A	25-08-1994
US 5554456 A	10-09-1996	US 5506069 A	09-04-1996
		US 5616432 A	01-04-1997
		US 5536591 A	16-07-1996
		AU 694033 B	09-07-1998
		AU 5676196 A	29-11-1996
		CA 2219522 A	14-11-1996
		EP 0826249 A	04-03-1998
		NO 975138 A	07-01-1998
		WO 9636083 A	14-11-1996
		AU 697537 B	08-10-1998
		AU 2654295 A	05-01-1996
		CA 2191114 A	21-12-1995
		EP 0765531 A	02-04-1997
		JP 10501370 T	03-02-1998
		WO 9534918 A	21-12-1997
		AU 6039496 A	29-11-1996
		CA 2219231 A	14-11-1996
		EP 0832501 A	01-04-1998
		NO 975139 A	07-01-1998
		WO 9636084 A	14-11-1996
WO 9619594 A	27-06-1996	AU 5385596 A	07-11-1996
		CA 2215666 A	24-10-1996
		EP 0823134 A	11-02-1998
		WO 9633518 A	24-10-1996
WO 9619594 A	27-06-1996	AU 4469196 A	10-07-1996
		CA 2206252 A	27-06-1996
		EP 0799324 A	08-10-1997

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 27881-0564	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/CA98/00987	International filing date (day/month/year) 21 October 1998 (21.10.98)	Priority date (day/month/year) 22 October 1997 (22.10.97)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B22F 9/02		
Applicant HYDRO-QUEBEC		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 15 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 18 May 1999 (18.05.99)	Date of completion of this report 27 January 2000 (27.01.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/CA98/00987

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):

- ☒ the international application as originally filed.
- ☐ the description, pages 1,2,4,8,9,11,14, as originally filed,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 pages 3,5-7,12,13,15-18, filed with the letter of 05 October 1999 (05.10.1999),  
 pages 10,10a, filed with the letter of 14 December 1999 (14.12.1999).
- ☒ the claims, Nos. \_\_\_\_\_, as originally filed,  
 Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
 Nos. 1-3,11-14, filed with the demand,  
 Nos. 4-10, filed with the letter of 14 December 1999 (14.12.1999),  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the drawings, sheets/fig 1/40-40/40, as originally filed,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/CA 98/00987

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

Reference is made to the following document:

D1: FUJI H ET AL.: 'Hydriding properties of the Mg<sub>2</sub>Ni-H system synthesized by reactive mechanical grinding' JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, Vol.232, Nos.1-2, January 1996, pages 116-119 XP004077233

The invention relates to a method of preparing a nanocomposite with a nanocrystalline structure based on magnesium and one or more other elements or compounds known to absorb hydrogen and to be immiscible when ground with magnesium or its hydride.

Such a method is known, for example, from document D1 (see sections 2. *Experimental* and 3. *Results and discussions*). This document describes the manufacture of a nanocomposite obtained by reactive grinding with hydrogen of the compound Mg<sub>2</sub>Ni containing small amounts of pure Mg and MgNi<sub>2</sub>. The hydrogen content after 80 hours' grinding is 1.6% by weight (Mg<sub>2</sub>NiH<sub>1.8</sub>) (see Figure 3).

The method defined in **Claim 1** of the application

differs from the known method in that:

(a) magnesium or a magnesium-based compound known to absorb hydrogen is hydrogenized to give the corresponding hydride in powder form;

(b) the hydride powder thus obtained is mixed with the other element(s) or compounds, or a hydride thereof;

(c) the mixture thus obtained is subjected to intense mechanical grinding until the corresponding nanocomposite in hydride form is obtained, and if required,

(d) the nanocomposite obtained in step (c) is subjected to hydrogen desorption.

Document D1 does not describe the mixture of a hydride powder with another element, compound or hydride thereof known to absorb hydrogen (step (a)). The same is true of the other available prior art documents.

The prior art does not suggest either using this measure to produce a nanocomposite allowing better storage and transportation of hydrogen.

Consequently, the subject matter of Claim 1 is novel and involves an inventive step. It is also industrially applicable (PCT Article 33(2) to (4)).

This conclusion also applies to the nanocomposite obtained according to **Claim 13** and to its use according to **Claim 14**. As is clear from the



description of the application, it is probable that the nanocomposite structure obtained by the claimed method allows better hydrogen absorption performance.

**Claims 2 to 12** are dependent on Claim 1 and therefore also satisfy per se the requirements of the PCT as regards novelty and inventive step.

### (57) Abrégé

L'invention vise un procédé de préparation d'un nanocomposite à base de magnésium et d'un autre élément ou composé connu pour absorber l'hydrogène et être peu miscible au broyage avec le magnésium ou son hydrure, tel le vanadium, le titane ou le niobium. Selon ce procédé, on soumet le magnésium ou un composé à base de magnésium connu pour absorber l'hydrogène à une hydrogénation en vue d'obtenir l'hydrure correspondant sous la forme d'une poudre. On mélange alors la poudre d'hydrure ainsi obtenue avec l'autre élément ou composé ou un hydrure de cet autre élément ou composé et on soumet le mélange ainsi obtenu à un broyage mécanique intense jusqu'à obtention du nanocomposite correspondant sous la forme d'un hydrure. Enfin, si requis, on soumet le nanocomposite ainsi obtenu à une désorption d'hydrogène. L'invention vise aussi le nanocomposite à base de Mg ainsi préparé, qui a l'avantage d'être peu coûteux et d'avoir des performances inégalées pour le stockage de l'hydrogène grâce à sa microstructure (c'est-à-dire à la nature des interfaces et à la distribution spatiale de ses composantes) qui est extrêmement fine et donne lieu à un effet de synergie incroyable entre le Mg et l'autre élément ou composé.

### UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce		de Macédoine	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun		démocratique de Corée	PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

**NANOCOMPOSITES À INTERFACES ACTIVÉES PRÉPARÉS  
PAR BROUAGE MÉCANIQUE D'HYDRURES DE MAGNÉSIUM ET  
USAGE DE CEUX-CI POUR LE STOCKAGE D'HYDROGÈNE**

5

**Domaine technique de l'invention**

La présente invention a pour objet de nouveaux nanocomposites à interfaces activées à base de magnésium (Mg) et d'un autre élément ou composé chimique connu pour être capable d'absorber l'hydrogène et être peu miscible par  
10 broyage avec le magnésium ou son hydrure, tel que par exemple le vanadium (V), le titane (Ti) ou le niobium (Nb).

L'invention a également pour objet un procédé de préparation de ces nouveaux nanocomposites par broyage mécanique intense d'hydrures de magnésium et de l'autre élément ou composé.

15 L'invention a enfin pour objet l'usage de ces nouveaux nanocomposites pour le stockage et/ou le transport de l'hydrogène.

**Brève description des dessins**

De façon à faciliter la lecture et la compréhension de la description  
20 qui va suivre de l'état de la technique dans ce domaine, et, de là, permettre de mieux apprécier les caractéristiques originales distinguant la présente invention de cet état de la technique, on se référera ci-après aux dessins annexés dans lesquels:

la figure 1 est une courbe donnant le taux d'absorption en hydrogène  
25 mesuré en fonction du temps lors d'un premier cycle d'absorption et de désorption effectués à 350°C sous une pression de 150 psi sur une poudre nanocristalline de Mg préparée par broyage mécanique intense pendant 20 heures d'une poudre de Mg pur (325 mesh);

la figure 2 est une courbe similaire à celle de la figure 1 mais à une  
30 échelle de temps différente, cette courbe ayant été obtenue lors d'un troisième cycle d'absorption et de désorption effectué sur la même poudre nanocristalline de Mg dans les mêmes conditions;

la figure 3 est une courbe de diffraction au rayon X montrant les pics associés à la présence de Mg (▼) et ceux associés à la présence de V (°) dans un nanocomposite à base de Mg contenant 5% at. de V, ce nanocomposite ayant été préparé par broyage mécanique intense de poudres de Mg pur (325 mesh) et de  
5 V pendant 20 heures;

la figure 4 et 5 sont des courbes donnant le taux d'absorption en hydrogène mesuré en fonction du temps lors d'un premier et d'un second cycles d'absorption et de désorption effectués à 350°C sous une pression de 150 psi sur le nanocomposite dont la courbe de diffraction au rayon X est illustré sur la figure  
10 3;

la figure 6 est une courbe donnant le taux d'absorption en hydrogène mesuré en fonction du temps lors d'un premier cycle d'absorption effectué à différentes températures et pressions sur une poudre de Mg obtenues par désorption d'une poudre polycristalline de  $MgH_2$  de type commercial;

15 la figure 7 est une courbe analogue à celle de la figure 6 mais à une échelle de temps différente, cette courbe donnant le taux d'absorption en hydrogène mesuré en fonction du temps lors d'un premier cycle d'absorption effectué à différentes températures mais sous une même pression de 150 psi sur une poudre nanocristalline de Mg obtenue par broyage mécanique intense durant  
20 20 heures puis désorption d'une poudre polycristalline commerciale de  $MgH_2$ ;

la figure 8 est une courbe analogue à celle de la figure 7, donnant le taux d'absorption en hydrogène mesuré en fonction du temps lors d'un premier cycle d'absorption effectué à différentes températures mais sous une même pression de 150 psi sur une poudre nanocristalline d'un composite de Mg et Ni  
25 préparée par broyage mécanique intense durant 20 heures puis désorption d'un mélange de la poudre polycristalline commerciale de  $MgH_2$  précédemment mentionnée avec 5% at. d'une poudre de Ni;

la figure 9 est une courbe analogue à celle de la figure 7, donnant le taux d'absorption en hydrogène mesuré en fonction du temps lors d'une premier  
30 cycle d'absorption effectué à différentes températures mais sous une même pression de 150 psi sur une poudre nanocristalline d'un composite de Mg et Al préparée par broyage mécanique intense durant 20 heures puis désorption d'un mélange d'une poudre polycristalline commerciale de  $MgH_2$  avec 5% at. d'une

poudre d'Al;

les figures 10 et 11 sont des courbes donnant le taux d'absorption en hydrogène mesuré en fonction du temps lors d'un premier et d'un second cycles d'absorption effectués à différentes températures mais sous une même pression de 150 psi sur une poudre d'un nanocomposite selon l'invention préparée par broyage mécanique intense durant 20 heures puis désorption d'un mélange d'une poudre polycristalline commerciale de  $MgH_2$  avec 5% at. d'une poudre de V;

la figure 12 est une courbe analogue à celle de la figure 7, donnant le taux d'absorption en hydrogène mesuré en fonction du temps lors d'un premier cycle d'absorption effectué à différentes températures mais sous une même pression de 150 psi sur une poudre d'un nanocomposite de Mg et V selon l'invention préparée par broyage mécanique intense durant 20 heures puis désorption d'un mélange d'une poudre polycristalline commerciale de  $MgH_2$  avec 10% at. d'une poudre de V;

la figure 13 est une courbe de diffraction au rayon X montrant des pics associés à la présence simultanée de  $MgH_2$ , de VH et d'une nouvelle phase ( $\gamma$   $MgH_2$ ) dans une poudre nanocristalline obtenue après broyage mécanique intense pendant 20 heures d'un mélange d'une poudre polycristalline commerciale de  $MgH_2$  avec 5% at. d'une poudre de V;

la figure 14 est une courbe de diffraction similaire à celle de la figure 13, cette courbe montrant les pics associés à la présence de Mg et de V dans la poudre nanocristalline utilisée lors des essais d'absorption reportées sur la figure 13, après désorption;

la figure 15 est une courbe donnant le taux de désorption en hydrogène mesuré en fonction du temps lors d'un premier cycle de désorption effectué à des températures différentes mais sous une même pression de 150 psi sur une poudre d'un nanocomposite selon l'invention préparée par broyage mécanique intense durant 20 heures puis désorption d'un mélange d'une poudre polycristalline commerciale de  $MgH_2$  avec 5% at. d'une poudre de V;

la figure 16 est une courbe analogue à celle de la figure 10 si ce n'est que le nanocomposite préparé et utilisé pour les mesures contenait 3% at. de V uniquement;

les figures 17 et 18 sont des courbes donnant le taux d'absorption et de désorption en hydrogène mesuré en fonction du temps lors d'une première absorption et désorption effectuées à 300°C et 100°C, respectivement, sous une même pression de 150 psi, sur une poudre d'un nanocomposite selon l'invention  
5 préparée par broyage mécanique intense durant 20 heures puis désorption d'un mélange d'une poudre polycristalline commerciale de  $\text{MgH}_2$  avec 5% at. d'une poudre de Nb;

la figure 19 est une courbe de diffraction au rayon-X montrant des pics associés à la présence simultanée de  $\text{MgH}_2$ , de NbH et d'une nouvelle phase  
10 ( $\gamma \text{ MgH}_2$ ) dans une poudre nanocristalline obtenue après broyage mécanique intense pendant 20 heures d'un mélange d'une poudre polycristalline commerciale de  $\text{MgH}_2$  avec 5% at. d'une poudre de Nb;

la figure 20 est une courbe donnant les taux d'absorption et de désorption en hydrogène mesurés en fonction du temps lors d'un second cycle  
15 d'absorption effectué à 250°C sous une pression de 150 psi et désorption à la même température sous une pression de 0 psi, les mesures ayant été effectuées sur une poudre d'un nanocomposite selon l'invention préparée par broyage mécanique intense durant 20 heures puis désorption d'une poudre polycristalline commerciale de  $\text{MgH}_2$  avec 5% at. d'une poudre de Pd, et, à titre comparatif, une  
20 poudre nanocristalline de  $\text{MgH}_2$  préparée par broyage mécanique intense durant 20 heures de la même poudre polycristalline de  $\text{MgH}_2$ , mais sans Pd;

la figure 21 est une courbe donnant, à titre comparatif, les taux d'absorption en hydrogène mesurés en fonction du temps lors d'un premier cycle d'absorption effectué à 100°C sous une pression de 150 psi sur des poudres de  
25 nanocomposites selon l'invention préparée par broyage mécanique intense durant 20 heures puis désorption d'une poudre polycristalline commerciale de  $\text{MgH}_2$  avec, respectivement, 5% at. d'une poudre de V et 22% at. d'une poudre de  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ ;

la figure 22 est une courbe analogue à celle de la figure 21, si ce n'est que les nanocomposites selon l'invention ont été préparés par mélange à  
30 partir d'une poudre polycristalline commerciale de  $\text{MgH}_2$  avec respectivement 22% at. d'une poudre de  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  et 22% at. d'une poudre de  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ ;

la figure 23 est une courbe donnant les taux d'absorption en hydrogène mesurés en fonction du temps lors d'un premier cycle d'absorption à

différentes températures mais sous une même pression de 150 psi sur des poudres d'un nanocomposite selon l'invention préparée par broyage intense durant 20 heures puis désorption d'un mélange d'une poudre de  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  avec 10% et de V;

la figure 24 est une courbe analogue à celle de la figure 23 et donnée  
5 à titre comparatif, pour laquelle les mesures ont été effectuées dans les mêmes conditions mais en utilisant une poudre nanocristalline obtenue par broyage intense durant 20 heures puis désorption d'une poudre de  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  sans ajout de V;

la figure 25 est une courbe donnant les taux d'absorption en hydrogène mesurés en fonction du temps lors de cycles d'absorption effectués à  
10 différentes températures sous une pression de 150 psi sur une poudre d'un nanocomposite selon l'invention préparée par broyage mécanique intense durant 20 heures puis désorption et exposition à l'air pendant deux jours, d'un mélange de  $\text{MgH}_2$  avec 5% at. de V;

la figure 26 est une courbe isotherme de pression-concentration  
15 obtenue à une température de 563°K avec un nanocomposite selon l'invention préparé par broyage mécanique intense durant 20 heures d'un mélange d'une poudre de  $\text{MgH}_2$  avec 10% at. de V;

la figure 27 est une courbe donnant les taux d'absorption en hydrogène mesurés en fonction du temps lors de premiers cycles d'absorption  
20 effectués à 302°K sous une pression de 150 psi sur les poudres de nanocomposite selon l'invention préparées par broyage intense durant 20 heures puis désorption d'un mélange d'une poudre de  $\text{MgH}_2$  avec 5% at. d'un métal de transition  $T_m$  choisi parmi Ti, V, Mn, Fe, Ni, cette même courbe donnant également à titre de référence la mesure d'absorption obtenue sur une poudre nanocristalline de  $\text{MgH}_2$  sans  
25 aucun additif;

les figures 28 et 29 sont des courbes identiques à celles illustrées sur la figure 27, si ce n'est les températures d'absorption qui ont été de 373°K et 423°K, respectivement;

la figure 30 est une courbe donnant les taux de désorption  
30 d'hydrogène mesurés à 0 psi et 508°K sur des poudres nanocristallines selon l'invention obtenues par broyage mécanique intense durant 20 heures d'un mélange d'une poudre de  $\text{MgH}_2$  avec 5% at. d'un métal transition  $T_m$  choisi parmi Ti, V, Mn et Fe;

la figure 31 est une courbe identique à celle de la figure 30 dans laquelle la désorption a été effectuée à 573°K, cette même courbe donnant également la désorption obtenue sur une poudre nanocristalline constituée de  $\text{MgH}_2$  uniquement à titre de référence;

5 la figure 32 est une courbe donnant le taux d'absorption d'hydrogène mesuré en fonction du temps lors d'un premier cycle d'absorption effectué à différentes températures sous une pression de 150 psi sur une poudre d'un nanocomposite selon l'invention préparée par broyage mécanique intense durant 20 heures et désorption d'un mélange de  $\text{MgH}_2$  avec 5% at. de Cr;

10 la figure 33 est une courbe donnant le taux d'absorption d'hydrogène mesuré en fonction du temps lors d'un premier cycle d'absorption effectué à différentes températures sous une pression de 150 psi sur une poudre d'un nanocomposite selon l'invention préparée par broyage mécanique intense durant 20 heures et désorption d'un mélange de  $\text{MgH}_2$  avec 5% at. de Ca;

15 la figure 34 une courbe donnant le taux d'absorption d'hydrogène mesuré en fonction du temps lors d'un premier cycle d'absorption effectué à différentes températures sous une pression de 150 psi sur une poudre d'un nanocomposite selon l'invention préparée par broyage mécanique intense durant 20 heures et désorption d'un mélange de  $\text{MgH}_2$  avec 5% at. de Ce;

20 la figure 35 une courbe donnant le taux d'absorption d'hydrogène mesuré en fonction du temps lors d'un premier cycle d'absorption effectué à différentes températures sous une pression de 150 psi sur une poudre d'un nanocomposite selon l'invention préparée par broyage mécanique intense durant 20 heures et désorption d'un mélange de  $\text{MgH}_2$  avec 5% at. de Y;

25 la figure 36 une courbe donnant le taux d'absorption d'hydrogène mesuré en fonction du temps lors d'un premier cycle d'absorption effectué à différentes températures sous une pression de 150 psi sur une poudre d'un nanocomposite selon l'invention préparée par broyage mécanique intense durant 20 heures et désorption d'un mélange de  $\text{MgH}_2$  avec 5% at. de La;

30 la figure 37 est une courbe donnant les taux d'absorption d'hydrogène mesurés en fonction du temps lors du premier cycle d'absorption effectué à différentes températures sous une pression de 150°C d'un nanocomposite selon l'invention préparé par broyage mécanique intense durant 20 heures puis



désorption d'un mélange d'une poudre  $\text{MgH}_2$  avec 5% at. de Ce et 5% at. de La;

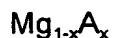
la figure 38 est une courbe donnant les taux d'absorption d'hydrogène mesurés en fonction du temps lors du premier cycle d'absorption effectué à différentes températures sous une pression de 150°C d'un nanocomposite selon l'invention préparé par broyage mécanique intense durant 20 heures puis désorption d'un mélange d'une poudre  $\text{MgH}_2$  avec 5% at. de Ce et 5% at. de La et 5% at. de V;

la figure 39 est une courbe donnant les taux d'absorption d'hydrogène mesurés en fonction du temps lors du premier cycle d'absorption effectué à différentes températures sous une pression de 150°C sur un nanocomposite selon l'invention préparé par broyage mécanique intense durant 20 heures puis désorption d'un mélange d'une poudre  $\text{MgH}_2$  avec 7% en poids de V et 30% en poids de LaNi; et

la figure 40 est une courbe donnant le taux de désorption en hydrogène mesuré en fonction du temps lors d'un premier cycle de désorption effectué à une pression de 0.015 MPa à une température de 523°K sur des poudres nanocristallines selon l'invention préparées par broyage intense durant 20 heures puis désorption d'un mélange d'une poudre de  $\text{MgH}_2$  avec 5% at. de Ni;  $\text{MgH}_2$  avec 5% at. de La;  $\text{MgH}_2$  avec 5% at. de V;  $\text{MgH}_2$  avec 30% en poids de LaNi<sub>5</sub>; et  $\text{MgH}_2$  7% en poids de V et 30% en poids de LaNi<sub>5</sub>, respectivement.

#### Description de l'état de la technique

La demande de brevet internationale publiée le 8 août 1996 sous le numéro WO 96/23906 décrit de nouveaux composés capables d'absorber de l'hydrogène avec une très bonne cinétique. Ces nouveaux composés se présentent sous la forme de poudres de particules nanocristallines de formule:



dans laquelle A peut représenter divers métaux dont le vanadium (V) et le nobium (Nb) et x est une fraction atomique comprise entre 0 et 0,3. Par "particules nanocristallines", on entend des particules dont les grains ont une taille moyenne comprise entre 0.1 et 100 nm.

Dans la demande WO 96/23906, il est également décrit que les composés en question peuvent être préparés en soumettant un mélange de

particules de Mg et du métal A à un broyage mécanique intense pendant plusieurs heures. Il est enfin décrit que des essais d'absorption effectués sur un composé de formule  $Mg_{0,96}V_{0,04}$  (voir exemple 2) se sont avérés très positifs.

Les figures 1 à 5 des dessins annexés sont illustratifs des caractéristiques d'absorption et désorption des composés décrits dans cette demande internationale WO 96/23906. Les figures 1 et 2 illustrent le cas où le composé est une poudre nanocristalline de Mg pur dont la taille des particules est de l'ordre de 30 nm. On voit que dès le troisième cycle d'absorption/désorption, de très bons résultats sont obtenus, notamment au niveau de la cinétique. Les figures 4 et 5 qui ont une échelle de temps beaucoup plus courte que les figures 1 et 2, montrent que des résultats sont encore meilleurs dans le cas où le composé utilisé est une poudre nanocristalline de Mg contenant 5% at. de V ( $Mg_{0,95}V_{0,05}$ ). La courbe de diffraction illustrée sur la figure 3 montre que le composé nanocristallin de formule  $Mg_{0,95}V_{0,05}$  n'est pas un alliage mais un composite, car on distingue très clairement les pics associés à Mg (▼) de ceux associés à V (◊). Par contre, avec certains autres métaux (tels que, par exemple, Ni ou Al), un véritable alliage peut être obtenu avec Mg.

La demande de brevet internationale publiée le 24 juillet 1997 sous le numéro WO 97/26214 décrit des composites se présentant sous la forme d'un mélange d'une poudre nanocristalline d'un métal ou alliage capable d'absorber l'hydrogène à haute température, tels que Mg ou  $Mg_2Ni$ , avec une poudre nanocristalline d'un autre métal ou alliage capable d'absorber l'hydrogène à basse température tels que V, Nb, Na, Cs, Mn, Pd,  $LaNi_5$  ou FeTi. L'exemple 7 de cette demande décrit la préparation d'un tel composite par broyage d'une poudre nanocristalline de Mg avec une poudre nanocristalline de FeTi et montre la très bonne efficacité d'absorption du composite ainsi préparé.

Enfin, la demande de brevet internationale no PCT/CA97/00324 déposée le 13 mai 1997 décrit une méthode pour induire la désorption de l'hydrogène contenu dans un hydrure de métal, consistant entre-autres à soumettre l'hydrure en question à un traitement mécanique capable de générer suffisamment d'énergie pour obtenir la désorption voulue. Le traitement mécanique suggéré est un traitement mécanique intense (ball milling) capable de produire un très grand nombre de défauts dans la structure qui facilite grandement la désorption thermique

ultérieure de l'hydrogène (voir page 5, lignes 12 à 15).

Sur la base de cette dernière prémisse, la Demanderesse a poursuivi ses travaux de recherche en étudiant l'importance qu'il pourrait y avoir à utiliser un hydrure de magnésium ( $MgH_2$ ) plutôt que du magnésium pur comme produit de départ pour la préparation d'un composé tel que décrit dans la demande internationale WO 96/23906. En effet, si le broyage mécanique intense d'un hydrure de métal introduit un si grand nombre de défauts dans la structure qu'il facilite une désorption thermique de l'hydrogène, on peut raisonnablement penser que le produit obtenu après désorption, du fait de son grand nombre de défauts, continuera d'avoir des propriétés d'absorption et de désorption améliorées.

Les figures 6 à 9 sont illustratives des résultats des travaux qui ont ainsi été effectués.

Comme on peut tout d'abord le constater en comparant les figures 6 et 7 dont les échelles de temps sont différentes, la cinétique d'absorption d'une poudre nanocristalline de Mg obtenue par broyage mécanique intense d'une poudre commerciale de  $MgH_2$  est très supérieure à celle d'une poudre de Mg obtenue à partir du même hydrure, mais sans broyage, et ce à toutes les températures. Ceci vient confirmer l'importance que présente le broyage mécanique intense sur la cinétique d'absorption d'hydrogène d'une poudre de Mg.

Comme on peut aussi le constater en comparant la figure 7 aux figures 1 et 2, la cinétique et la capacité d'absorption d'une poudre nanocristalline de Mg obtenue par broyage mécanique intense d'une poudre commerciale de  $MgH_2$  sont supérieures à celles d'une poudre nanocristalline de Mg obtenue par broyage mécanique intense d'une poudre commerciale de Mg. Ceci vient confirmer que l'utilisation d'hydrure de magnésium plutôt que de magnésium pur comme produit de départ lors du broyage permet d'obtenir une amélioration des propriétés d'absorption d'hydrogène, comme on pouvait le présumer au vu des résultats déjà rapportés dans la demande internationale WO 96/23906.

Les figures 8 et 9 montrent les résultats obtenus sur des poudres nanocristallines obtenue par broyage mécanique intense d'une poudre commerciale de  $MgH_2$  en mélange avec, respectivement, 5% at. d'une poudre de Ni et 5% at. d'une poudre d'Al. Comme on peut le constater, le broyage du  $MgH_2$  avec le Ni améliore la cinétique d'absorption à haute température par rapport au broyage du

MgH<sub>2</sub> seul mais la cinétique à basse température (302°K) est à peu près la même. Par contre, dans le cas du broyage du MgH<sub>2</sub> avec Al, les cinétiques sont moins bonnes à toutes les températures.

## 5 Résumé de l'invention

En poursuivant les travaux de recherches ci-dessus rapportés, il a été découvert, de façon surprenante, que si (1) on utilise comme produit de départ un hydru de magnésium ou un hydru de d'un alliage à base de magnésium en combinaison avec un autre élément ou composé connu pour absorber l'hydrogène mais pour ne pas former lors du broyage intense un alliage avec le magnésium, et (2) on soumet un mélange de poudres de ces produits de départ à un broyage mécanique intense, on obtient un composite de structure nanocristalline (ci-après appelé "nanocomposite") ayant des performances très supérieures à tout ce que l'on pouvait prévoir des résultats des travaux déjà effectués et précédemment rapportés.

Sur la base de cette découverte, la présente invention a donc pour premier objet un procédé de préparation d'un nanocomposite à base de magnésium et d'un autre élément ou composé connu pour absorber l'hydrogène et être peu miscible au broyage avec le magnésium ou son hydru, caractérisé en ce que:

(a) on soumet du magnésium ou un composé à base de magnésium connu pour absorber l'hydrogène à une hydrogénation en vue d'obtenir l'hydru correspondant sous la forme d'une poudre;

(b) on mélange la poudre d'hydru ainsi obtenue avec l'autre élément ou composé ou un hydru de cet autre élément ou composé;

(c) on soumet le mélange ainsi obtenu à un broyage mécanique intense jusqu'à obtention du nanocomposite correspondant sous la forme d'un hydru; et, si requis,

(d) on soumet le nanocomposite obtenu à l'étape (c) à une désorption d'hydrogène.

Il est à noter que les étapes (a), (b), et (c) pourraient aussi être combinées en broyant mécaniquement un mélange de poudre sous une pression d'hydrogène en vue d'effectuer simultanément l'hydrogénation des composés.

L'invention a également pour second objet le nanocomposite à base de Mg ainsi préparé, qui a l'avantage d'être peu coûteux et d'avoir des performances inégalées pour le stockage de l'hydrogène grâce à sa microstructure (c'est-à-dire à la nature des interfaces et à la distribution spatiale de ses composantes), qui est extrêmement fine et donne lieu à un effet de synergie incroyable entre le Mg et l'autre élément ou composé.

L'invention a enfin pour troisième objet l'usage du nanocomposite à base de Mg ainsi préparé pour le stockage et le transport de l'hydrogène, notamment à bord de véhicules, dans des batteries à hydrures métalliques ou pour alimenter une génératrice ou une pile à combustible.

### DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

Tel que précédemment résumé, le procédé selon l'invention consiste essentiellement à broyer intensément un hydrure de Mg ou d'un composé à base de Mg avec un élément ou composé qui a la capacité d'absorber l'hydrogène et est peu miscible au broyage avec le Mg ou son hydrure.

On peut utiliser comme produit de départ une poudre commerciale d'hydrure de magnésium pur ( $\text{MgH}_2$ ) ou une poudre d'un hydrure d'un composé à base de magnésium de formule:



dans laquelle A est au moins un élément choisi dans le groupe constitué par Li, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Y, Zr, Nb, Mo, In, Sn, O, Si, B, C, F et Be, et x est un nombre inférieur ou égal à 0,3.

On peut aussi utiliser comme produit de départ un hydrure d'un composé à base de Mg de formule:



dans lequel A et x sont définis comme précédemment et z est un nombre compris entre -0.3 et +0.3.

L'autre produit de départ utilisé doit, selon l'invention, être un ou plusieurs autres éléments ou composés qui, d'une part, soient capables d'absorber l'hydrogène et, d'autre part et surtout, soient peu ou non miscibles au broyage avec le Mg ou son hydrure. Cet autre produit peut être constitué par une poudre d'un des éléments suivants: V, Ti, Fe, Co, Nb, Na, Cs, Mn, Ni, Ca, Ce, Y, La, Pd, Hf, K, Rb,

Rh, Ru, Zr, Be, Cr, Ge, Si, Li ou leurs hydrures. Parmi ceux-ci, V, Ti et Nb se sont avérés être extrêmement performants. Plutôt que d'utiliser du vanadium (V) de haute pureté dont le coût est élevé, il peut être avantageux d'utiliser du ferro-vanadium tel que ceux de JAPAN INDUSTRIAL STANDARD no 1 dont la  
5 composition en pourcentage exprimée en poids est la suivante:

1)  $V_{80.2}; Fe_{15.}; Al_{3.9}; Si_{0.64}; S_{0.10}; P_{0.02}$

2)  $V_{81.3}; Fe_{14.1}; Al_{3.27}; Si_{0.51}; O_{0.51}; N_{0.7}$

L'autre produit peut aussi être constitué par une poudre d'un ou plusieurs composés choisis dans le groupe constitué par  $LaNi_5$ ,  $MnNi_5$ ,  $ZrMn_2$ ,  
10  $TiMn_2$ ,  $Mg_2Ni$  et leurs hydrures, les solutions solides de formules  $V_{1-y}Ti_y$  où y est égal ou inférieur à ... et  $(V_{0.9}To_{0.1})_{0.95}Fe_{0.05}$  et les alliages amorphes de Mg et Ni.

La poudre de cet autre produit peut être utilisée telle quelle, à savoir être mélangée en quantité adéquate avec la poudre de l'hydrure de Mg ou du composé à base du magnésium puis broyer simultanément avec celle-ci. La poudre  
15 cet autre produit peut toutefois, elle aussi, être soumise à une hydrogénation préliminaire en vue de la convertir en hydrure avant son mélange et son broyage avec l'hydrure de magnésium ou d'hydrure d'un composé à base de magnésium.

De préférence, à l'étape (b) du procédé selon l'invention, on utilise l'autre élément ou composé en quantité telle que le pourcentage atomique ou  
20 molaire de cet autre élément ou composé dans le mélange soit inférieur ou égal à 10%. Plus préférentiellement encore, de pourcentage atomique choisi est de 3 ou 5%.

Le broyage mécanique intense peut être effectué de n'importe quelle façon connue. À ce sujet, on peut se référer au contenu des demandes de brevet  
25 internationales ci-dessus mentionnées. De préférence, on peut procéder au broyage mécanique intense des poudres dans un broyeur à barre ou à billes de type commercialisés sous les marques FRITCH et ZOZ pendant une période de l'ordre de 5 à 20 heures ou plus. De préférence aussi, on effectuera ce broyage sous atmosphère inerte. Le broyage peut être effectué en une seule étape ou en  
30 deux (broyage initial de chacune des poudres puis broyage de celles-ci ensemble). Dans tous les cas, il est essentiel que le composite obtenu soit nanocristallin.

Tel que précédemment indiqué, il est aussi possible de combiner les étapes (a), (b) et (c) en broyant le mélange de poudre sous une atmosphère

d'hydrogène de façon à hydrogéner simultanément les composés.

Le produit final ainsi préparé est un nanocomposite dont les composantes sont extrêmement fines et intimement connectées. Ce nanocomposite contient un grand nombre de défauts de structure qui facilitent la désorption de l'hydrogène. Il n'y a pas ou pratiquement pas de formation d'alliage puisque les composantes Mg ou son hydrure et l'autre élément ou composé, tel V, Ti, Fe ou Nb sont non ou peu miscibles l'une dans l'autre lors du broyage.

Les nanocomposites selon l'invention surclassent tous les matériaux de stockage de l'hydrogène connus de la Demanderesse, incluant ceux décrits dans les demandes de brevet internationales ci-dessus mentionnées. Les problèmes de cinétique d'absorption du Mg sont pour ainsi dire résolus puisque les nanocomposites selon l'invention absorbent plus de 3% en poids d'hydrogène pratiquement à la température de la pièce, en quelques minutes. Quant à la désorption, la cinétique est extrêmement élevée aussi, même à des températures aussi basses que 200, 225 et 250°C (voir la figure 15). Enfin, le coût de ces nanocomposites est faible, surtout dans le cas du composite obtenu à partir de  $MgH_2$  et 5% V, vu la faible quantité de V requise pour obtenir de bonnes performances.

Les figures 10 et 11 montrent les courbes d'absorption obtenues sur un nanocomposite préparé par broyage mécanique intense pendant 20 heures d'une poudre commerciale de  $MgH_2$  (325 mesh) avec 5% at. d'une poudre de V pur. Ces courbes sont à comparer avec celles des Figures 7 à 9, qui rapportent des essais effectués aux mêmes températures et sous la même pression d'absorption (150 psi).

Comme on peut le constater, les nanocomposites selon l'invention ont une cinétique d'absorption beaucoup plus rapide que celles du magnésium ou des alliages de Mg et Al préparés selon une technique analogue (à savoir à partir d'une poudre d'hydrure de Mg). En fait, même à 29°C (302°K), les nanocomposites selon l'invention sont capables d'absorber de l'hydrogène alors que les produits illustrés sur les Figures 8 et 10 ne le sont pas. À des températures aussi basses que 150°C (423°K), ils sont également capables d'absorber l'hydrogène de façon quasi instantanée, alors que l'absorption est extrêmement lente dans le cas des produits des figures 8 et 10.

Pour ce qui a trait à la comparaison entre le  $\text{MgH}_2 + \text{V}$  (figure 10) et  $\text{MgH}_2 + \text{Ni}$  (figure 8), les cinétiques sont comparables à haute température mais par contre à basse température le  $\text{MgH}_2 + \text{V}$  est beaucoup plus performant.

Cette surprenante augmentation de la cinétique d'absorption peut  
5 peut-être s'expliquer par le fait que le broyage de l'hydru de Mg avec un autre élément ou composé connu pour absorber l'hydrogène et être peu miscible avec  $\text{MgH}_2$ , cause une déstabilisation de l'hydru de magnésium et crée de grandes surfaces et des interfaces particulières "activées" entre les grains du composite, qui permettent le transport facile et rapide de l'hydrogène.

10 Une comparaison entre les figures 10 et 12 montre qu'il n'y a pas d'intérêt à augmenter indûment la quantité de V dans le nanocomposite. En fait, avec 10% at. de V, les résultats sont pratiquement identiques à ceux obtenus avec 5% at. de V. Le nanocomposite étant plus lourd dans le premier cas à cause d'un plus grand pourcentage de V, le pourcentage en poids d'hydrogène absorbé,  
15 exprimé par rapport au poids du nanocomposite, est inférieur mais la quantité d'hydrogène absorbée reste en pratique sensiblement la même.

Les courbes de diffraction illustrées sur les figures 13 et 14 montrent que lors du broyage d'une poudre de  $\text{MgH}_2$  avec une poudre de V, il y a génération de pics de  $\text{VH}_{0.81}$  et donc un transfert d'une partie de l'hydrogène stocké dans le  
20  $\text{MgH}_2$  au vanadium (voir figure 13). De plus, le spectre de diffraction-X donné dans la figure 13 montre qu'il y a aussi formation d'une nouvelle phase métastable ( $\gamma \text{MgH}_2$ ) qui n'a jamais auparavant été observée lors des broyages mécaniques des matériaux de stockage de l'hydrogène et qui pourrait être à l'origine des performances exceptionnelles de ces nouveaux composites nanocristallins de  
25 stockage de l'hydrogène. Après désorption, la courbe de diffraction obtenue (voir figure 14) est semblable à celle illustrée sur la figure 3, mais le transfert d'hydrogène intervenu lors du broyage en utilisant un hydru de Mg plutôt que du Mg pur comme produit de départ, conduit de toute évidence à la génération d'interfaces activées, comme l'attestent les courbes d'absorption obtenues.

30 Une comparaison entre les figures 10 et 11 montre également que les résultats obtenus dès la première absorption sont très comparables à ceux obtenus à la seconde absorption, quelles que soient les températures. Ceci est à comparer aux résultats rapportés sur les figures 1 et 2, où la troisième absorption



était beaucoup plus rapide et efficace que la première. Ceci confirme à nouveau que le procédé selon l'invention conduit à une activation immédiate des interfaces du nanocomposite et, de là, à une meilleure capacité d'absorber.

La figure 15 montre les courbes de désorption obtenues lors d'un premier cycle de désorption à différentes températures de nanocomposite préparé à partir de  $\text{MgH}_2$  et 5% at. V (à savoir même que celui utilisé pour les essais rapportés sur les figures 10 et 11). Comme on peut le constater, cette courbe montre que la description commence à s'effectuer à partir de 473K (200°C). Cette courbe montre aussi que la désorption est presque complète après 1000 secondes à 523° K (250°C) ce qui est extraordinaire pour un composé qui est pratiquement du Mg pur. Il convient en effet de rappeler que le Mg pur (c'est-à-dire le  $\text{MgH}_2$  polycristallin) nécessite des températures de l'ordre de 350°C pour désorber l'hydrogène en 1500 secondes (voir figure 2).

La figure 16 est analogue à la figure 10 si ce n'est que le nanocomposite utilisé a été préparé par broyage mécanique intense de  $\text{MgH}_2$  avec 3% at. seulement de V. Comme on peut le constater, les résultats sont, là encore, excellents. Il semble donc que ce ne soit pas la quantité de V qui importe, mais plutôt sa présence en quantité suffisante pour activer les surfaces et interfaces entre les grains.

Les figures 17 et 18 montrent les courbes d'absorption obtenues à 300°C et 100°C respectivement sous une pression de 150 psi avec un nanocomposite selon l'invention préparée par broyage mécanique intense de  $\text{MgH}_2$  avec 5% at. de Nb, élément connu lui aussi pour absorber l'hydrogène et être peu miscible au broyage avec Mg. Comme on peut le constater, les résultats obtenus sont très comparables à ceux rapportés pour les nanocomposites contenant du V. On peut donc généraliser l'invention à l'usage d'autres éléments ou composés ayant les mêmes propriétés, tels à ceux que précédemment mentionnés.

La figure 19 est une courbe de diffraction effectuée sur le produit de broyage obtenu pour les essais reportés sur les figures 17 et 18. Comme on peut le constater, cette courbe montre encore qu'il y a eu transfert d'hydrogène de  $\text{MgH}_2$  à Nb. On identifie aussi la présence d'une nouvelle phase métastable ( $\gamma \text{MgH}_2$ ).

La figure 20 montre les courbes d'absorption et désorption obtenues à 250°C sous une pression de 150 psi avec un nanocomposite selon l'invention

préparé par broyage mécanique intense de  $\text{MgH}_2$  avec 5% at. de Pd, élément connu pour catalyser l'absorption d'hydrogène. Comme on peut le constater, il y a un effet bénéfique (*viz.* une absorption beaucoup plus rapide) lorsque l'on utilise Pd. L'effet est moindre qu'avec V ou Nb mais il est néanmoins notable.

5                    La figure 21 montre qu'un nanocomposite selon l'invention préparé par broyage mécanique intense de  $\text{MgH}_2$  avec un composé connu pour absorber l'hydrogène tel que  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ , offre une bonne performance aussi. Cette performance est moins bonne que celle obtenue avec un mélange de  $\text{MgH}_2$  et V mais elle est néanmoins là. En fait, le résultat obtenu est dans tous les cas meilleur que celui  
10 obtenu à  $100^\circ\text{C}$  pour le  $\text{MgH}_2$  pur broyé.

La figure 22 est à comparer à la figure 21. Elle montre qu'un nanocomposite selon l'invention préparé par broyage mécanique intense de  $\text{MgH}_2$  avec  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  est très légèrement meilleur que celui obtenu avec  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ . La différence est toutefois mineure.

15                    La figure 23 montre les courbes d'absorption obtenues à différentes températures sous une pression de 150 psi avec un nanocomposite selon l'invention préparé par broyage mécanique intense pendant 5 heures de  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  avec 10% en poids de V. On remarque que ce nanocomposite absorbe presque 1.75% en poids d'hydrogène en 3000 secondes ce qui est remarquable bien que  
20 légèrement moins performant que le  $\text{MgH}_2 + 5 \text{ at. } \% \text{ V}$  qui absorbe environ 2.75% en poids d'hydrogène à la température de la pièce durant cette même période de temps (voir figure 15). Par contre, ce résultat est très supérieur à celui obtenu avec une poudre nanocristalline de  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  obtenue après un broyage de 20 heures (voir figure 24).

25                    La figure 25 qui est à comparer à la figure 10 montre qu'une poudre nanocomposite selon l'invention à base de  $\text{MgH}_2$  et 5% at. de V peut être exposée à l'air pendant deux jours sans perdre ses propriétés. Ceci est très important d'un point de vue pratique.

La figure 26 est une courbe isotherme pression-concentration  
30 obtenue sur un nanocomposite selon l'invention préparé par broyage mécanique intense de  $\text{MgH}_2$  avec 10% at. de V. Cette courbe montre qu'à une température de  $563^\circ\text{K}$  ( $290^\circ\text{C}$ ), l'absorption et la désorption sont pratiquement immédiates sous une pression aussi basse qu'une atmosphère.

La figure 27 montre les courbes d'absorption obtenues avec des nanocomposites selon l'invention préparés par broyage mécanique intense de  $\text{MgH}_2$  avec 5% at. de divers éléments de transition tous connus comme pouvant absorber l'hydrogène. Comme on peut le constater, les résultats obtenus avec le titane sont supérieurs à ceux obtenus avec le vanadium. Les résultats obtenus avec le fer et le manganèse sont légèrement inférieurs mais très supérieurs à ceux obtenus avec l'ajout de nickel ou sans aucun ajout.

Les figures 28 et 29 sont des courbes analogues à celles illustrées sur la figure 27, à des températures très supérieures ( $373^\circ\text{K}/100^\circ\text{C}$  et  $423^\circ\text{K}/150^\circ\text{C}$ ). Comme on peut le constater, les différences associées à la présence des divers additifs s'estompent au fur et à mesure que les températures d'absorption s'élèvent.

La figure 30 montre des courbes de désorption obtenues sous une pression de 0 psi à  $508^\circ\text{K}$  ( $225^\circ\text{C}$ ) sur des nanocomposites selon l'invention incluant 5% at. d'un métal de transition choisi parmi Ti, V, Fe et Mn. Ces courbes montrent que la désorption lorsque le nanocomposite contient du titane, du vanadium et même du fer est très supérieure à celle obtenue lorsque l'additif est du manganèse.

La figure 31 est identique à la figure 35, si ce n'est que la température de désorption est de  $573^\circ\text{K}$  ( $300^\circ\text{C}$ ). Là encore, on peut constater qu'à haute température, les différences s'atténuent. Par contre, dans tous les cas, les résultats obtenus sont très supérieurs à ceux obtenus avec  $\text{MgH}_2$  pur.

Les figures 32 à 37 sont des courbes d'absorption obtenues à différentes températures sous une même pression avec des nanocomposites selon l'invention préparés par broyage mécanique intense de  $\text{MgH}_2$  avec respectivement 5% at. de Cr, Ca, Ce, Y et La. Ces métaux sont connus pour être capables d'absorber l'hydrogène et d'être peu ou non miscibles au broyage avec le Mg ou son équivalent. Comme on peut à nouveau le constater, d'excellents résultats sont obtenus.

Les figures 37 à 39 sont des courbes identiques, montrant l'absorption obtenue à diverses températures sous une même pression de 150 psi avec des nanocomposites selon l'invention préparés par broyage mécanique intense de  $\text{MgH}_2$  avec plus d'un élément ou composé additionnel. Là encore, ces

courbes montrent que d'excellents résultats sont obtenus.

La figure 40 montre les courbes de désorption obtenues à 523°K (250°C) sous une pression de 0.015 MPa avec divers nanocomposites selon l'invention. Comme on peut le constater, ceux à base de vanadium,  $\text{LaNi}_5$ , ou d'un mélange de vanadium de  $\text{LaNi}_5$  sont extrêmement performants.

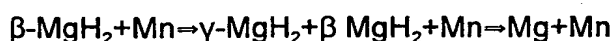
À titre d'information, le tableau I ci-dessous indique les transformations de phase au broyage après désorption d'hydrogène pour les différents types de nanocomposites exemplifiés, dont l'élément ajouté est un métal de transition choisi parmi Ti, V, Mn, Fe et Ni. Le tableau II ci-dessous indique l'énergie d'activation correspondante pour leur désorption. Comme on peut le constater, il est plus facile de désorber l'hydrogène des systèmes  $\text{MgH}_2\text{-V}$ ,  $\text{MgH}_2\text{-Fe}$  et  $\text{MgH}_2\text{-Ti}$  que des systèmes  $\text{MgH}_2\text{-Ni}$  et  $\text{MgH}_2\text{-Mn}$ . Par contre, dans tous les cas, la désorption est beaucoup plus facile qu'avec  $\text{MgH}_2$  broyé seul ou, mieux encore,  $\text{MgH}_2$  non broyé seul.

**TABEAU I**

**Transformation de phase durant le broyage et la déshydrogénation**

broyage mécanique

désorption



**TABEAU II**

**Énergie d'activation pour la désorption (KJ/mol)**

Mg-Ti	Mg-V	Mg-Mn	Mg-Fe	Mg-Ni	$\text{MgH}_2$ broyé	$\text{MgH}_2$ non broyé
71.1	62.34	104.59	67.6	88.1	120	156

Il va de soi que de nombreuses modifications pourraient être apportées à ce qui vient d'être décrit sans sortir du cadre de l'invention telle que

5 définie dans les revendications annexées.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un nanocomposite à base de magnésium et d'un ou plusieurs autres éléments ou composés connus pour  
5 absorber l'hydrogène et être peu miscibles au broyage avec le magnésium ou son hydrure, caractérisé en ce que:

(a) on soumet à une hydrogénation du magnésium ou un composé à base de magnésium connu pour absorber l'hydrogène en vue d'obtenir l'hydrure correspondant sous la forme d'une poudre;

10 (b) on mélange la poudre d'hydrure ainsi obtenue avec l'autre ou les autres éléments ou composés ou un hydrure de ce ou ces autres éléments ou composés;

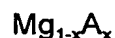
(c) on soumet le mélange ainsi obtenu à un broyage mécanique intense jusqu'à obtention du nanocomposite correspondant sous la forme d'un  
15 hydrure; et, si requis,

(d) on soumet le nanocomposite obtenu à l'étape (c) à une désorption d'hydrogène.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les  
20 étapes (a), (b) et (c) sont combinées en une seule étape en broyant mécaniquement un mélange de poudres de magnésium et du composé connu pour absorber l'hydrogène sous une pression d'hydrogène.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que,  
25 à l'étape (a), on utilise du magnésium.

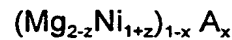
4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que, à l'étape (a), on utilise un composé à base de magnésium de formule:



30 dans lequel A est au moins un élément choisi dans le groupe constitué par Li, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Y, Zr, Nb, Mo, In, Sn, O, Si, B, C, F et Be, et

x est un nombre inférieur ou égal à 0,3.

5. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'à l'étape (a), on utilise un composé à base de magnésium de formule:



dans lequel A et x sont définis comme dans la revendication 4; et z est un nombre  
5 compris entre -0,3 et +0,3.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, à l'étape (b), on utilise un autre élément et cet autre élément est choisi dans le groupe constitué par V, Ti, Fe, Co, Nb, Na, Cs, Mn, Ni, Ca, Ce,  
10 Y, La, Pd, Hf, K, Rb, Rh, Ru, Zr, Be, Cr, Ge, Si, Li et leurs hydrures.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'autre élément est V.

15 8. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'autre élément est Nb.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, à l'étape (b), on utilise un ou plusieurs autres composés  
20 choisis dans le groupe constitué par  $LaNi_5$ ,  $MnNi_5$ ,  $ZrMn_2$ ,  $ZrV_2$ ,  $TiMn_2$ ,  $Mg_2Ni$  et leurs hydrures.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisé en ce que, à l'étape (b), on utilise l'autre élément ou composé en  
25 quantité telle que le pourcentage atomique ou molaire de cet autre élément ou composé dans le mélange soit inférieur ou égal à 10%.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que, à l'étape (b) on utilise l'autre élément ou composé en quantité telle que le  
30 pourcentage atomique de cet autre élément ou composé dans le mélange soit égal à 5%.

12. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que, à l'étape (b), on utilise l'autre élément ou composé en quantité telle que le pourcentage atomique de cet autre élément ou composé dans le mélange soit égal à 3%.

5

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que, à l'étape (c), on soumet le mélange à un broyage mécanique intense dans une broyeur à billes pour une période comprise entre 5 et 20 heures.

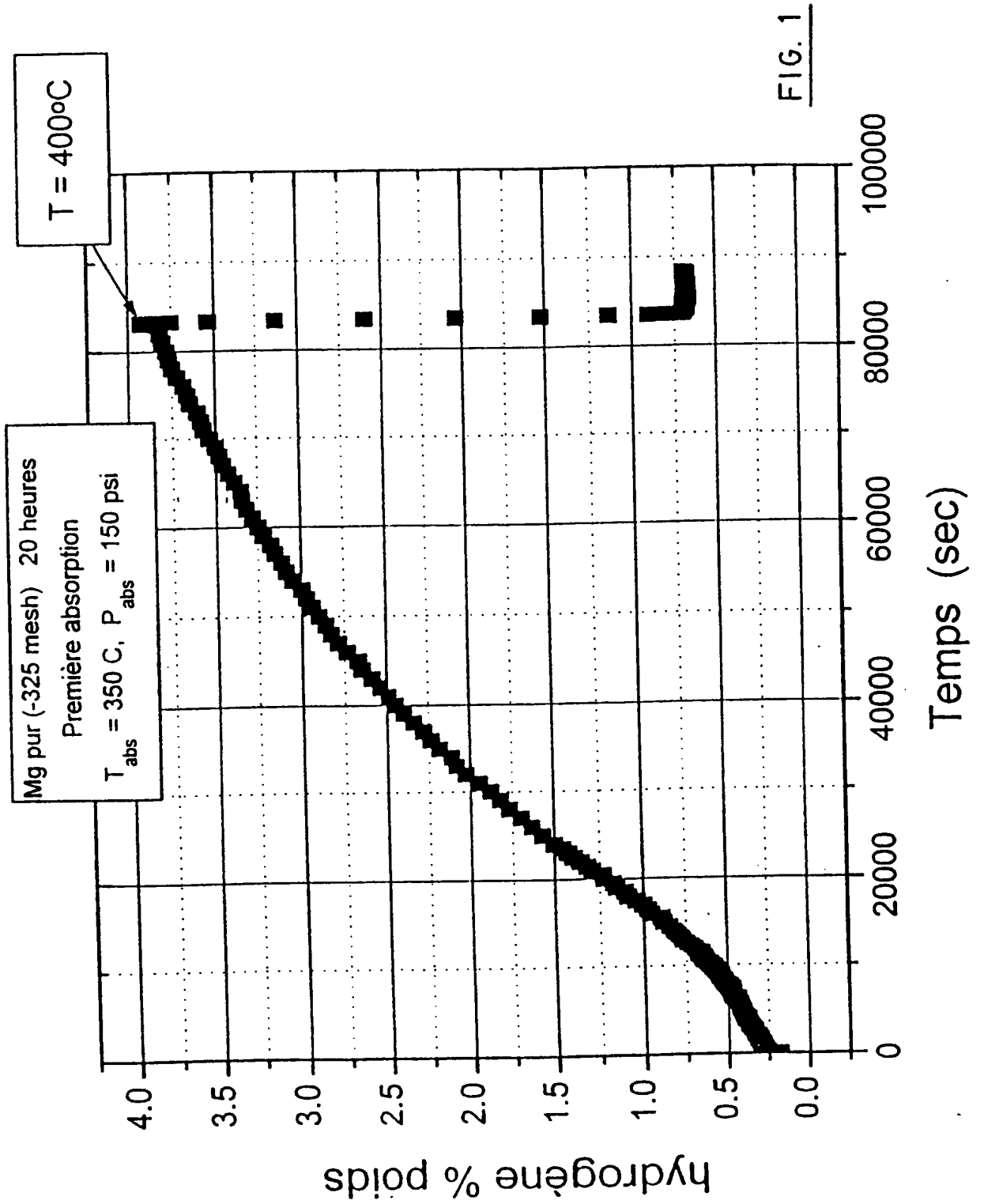
10

14. Un nanocomposite à base de magnésium et d'un ou plusieurs autres éléments ou composés connus pour absorber l'hydrogène, caractérisé en ce qu'il est obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 et il présente une microstructure très fine avec des interfaces activées.

15

15. Usage du nanocomposite selon la revendication 14 pour le stockage et le transport de l'hydrogène.





2 / 40

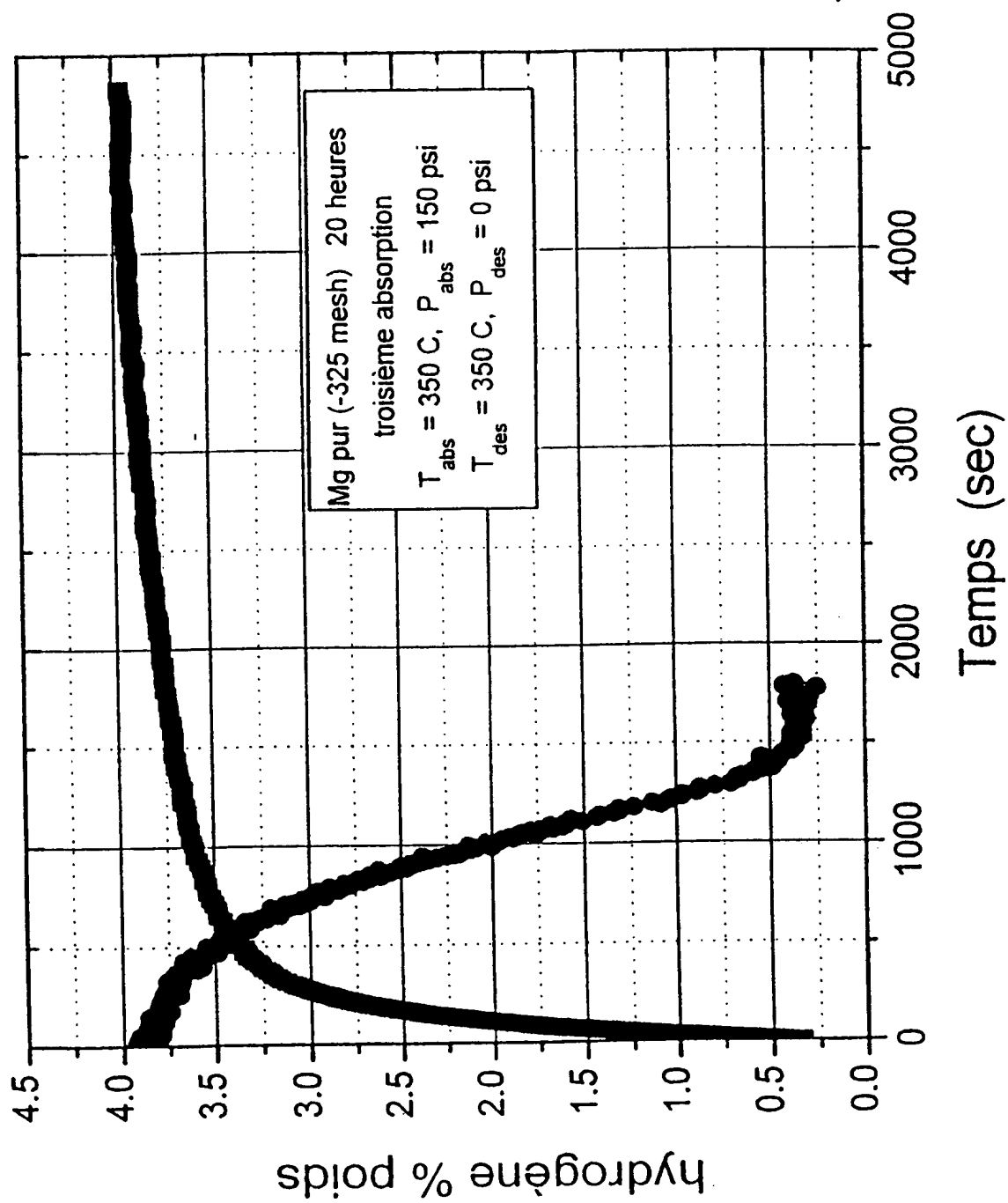
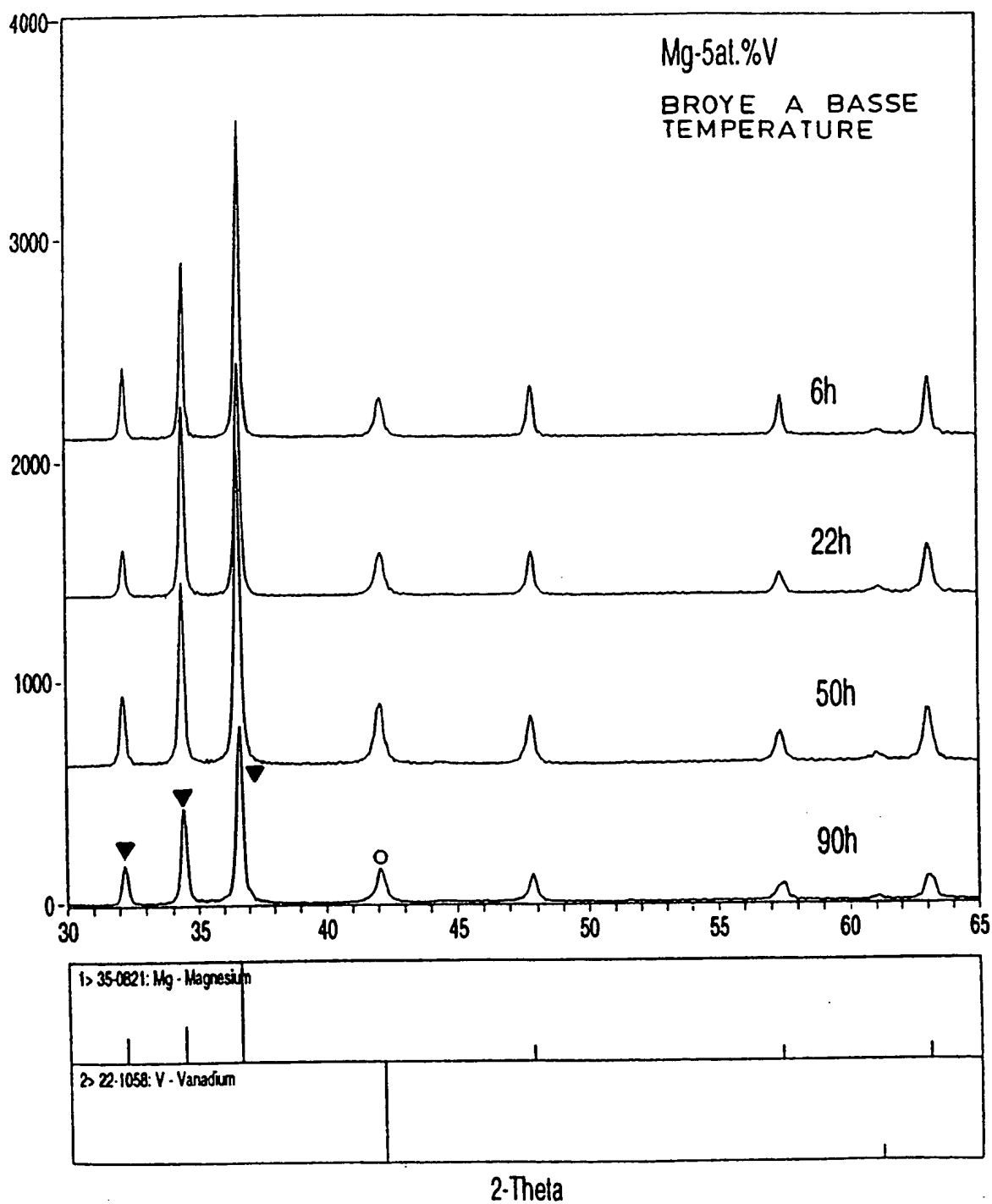
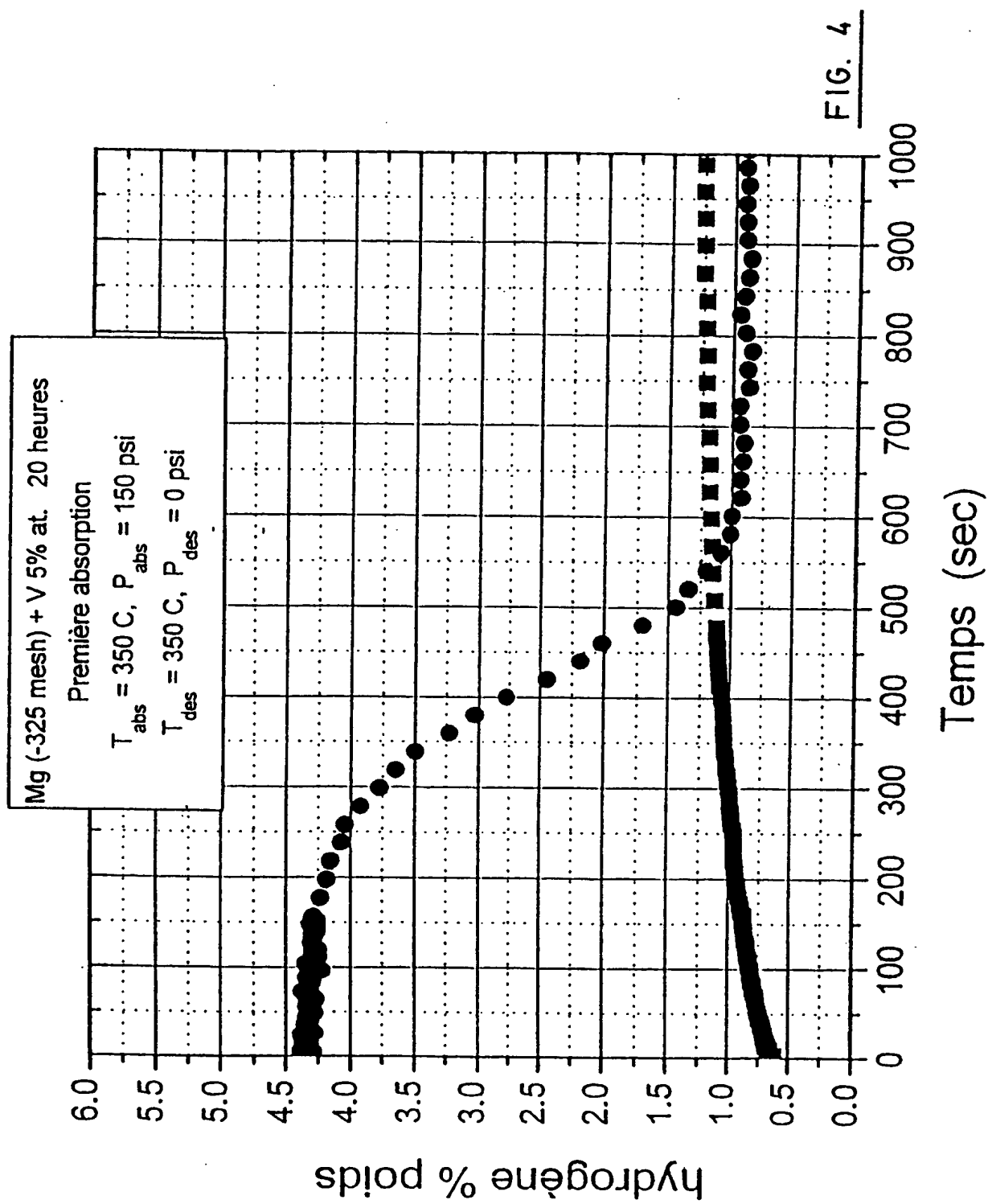


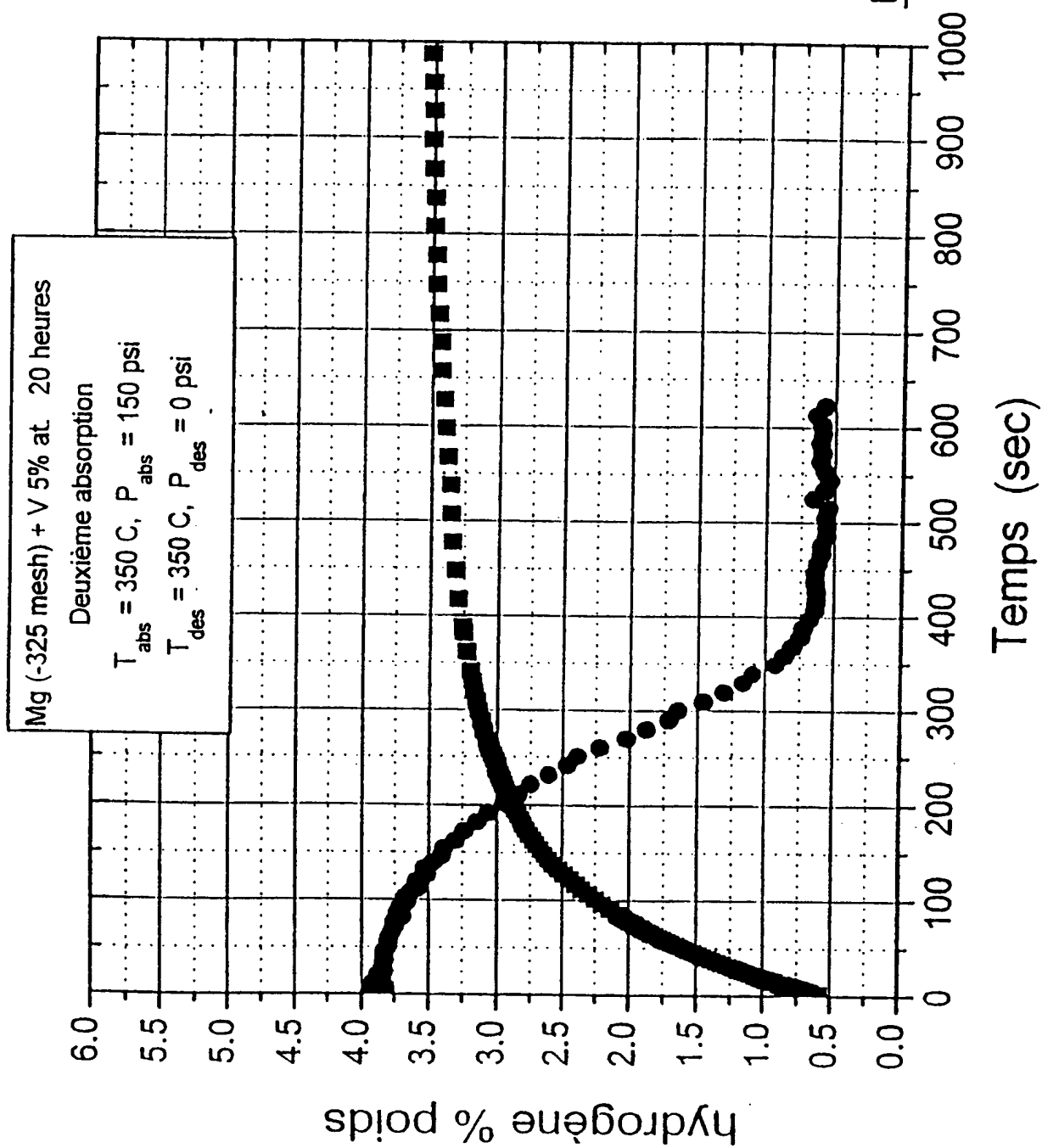
FIG. 2

3 / 40

FIG. 3

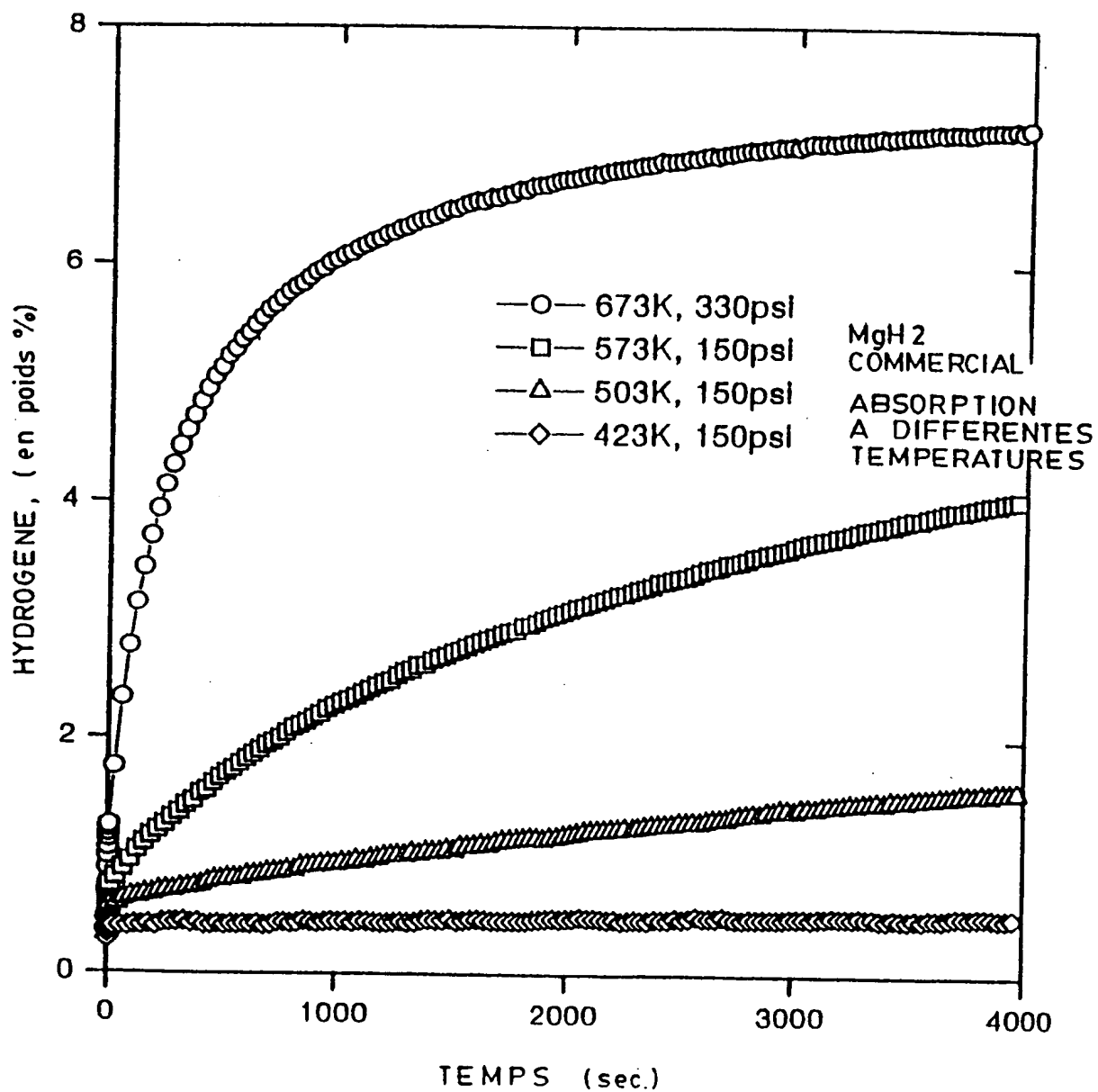


5 / 40



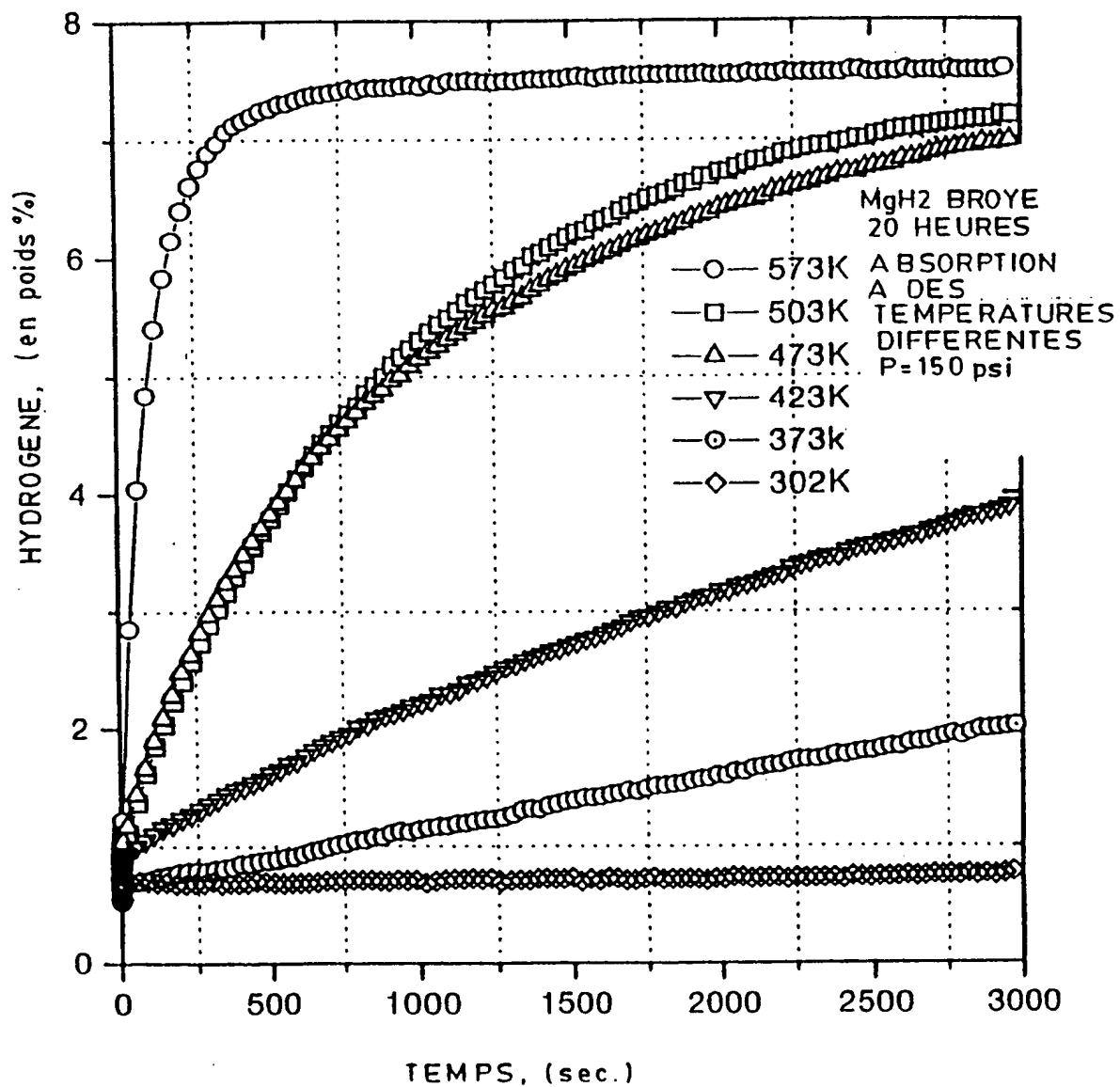
6/40

FIG. 6



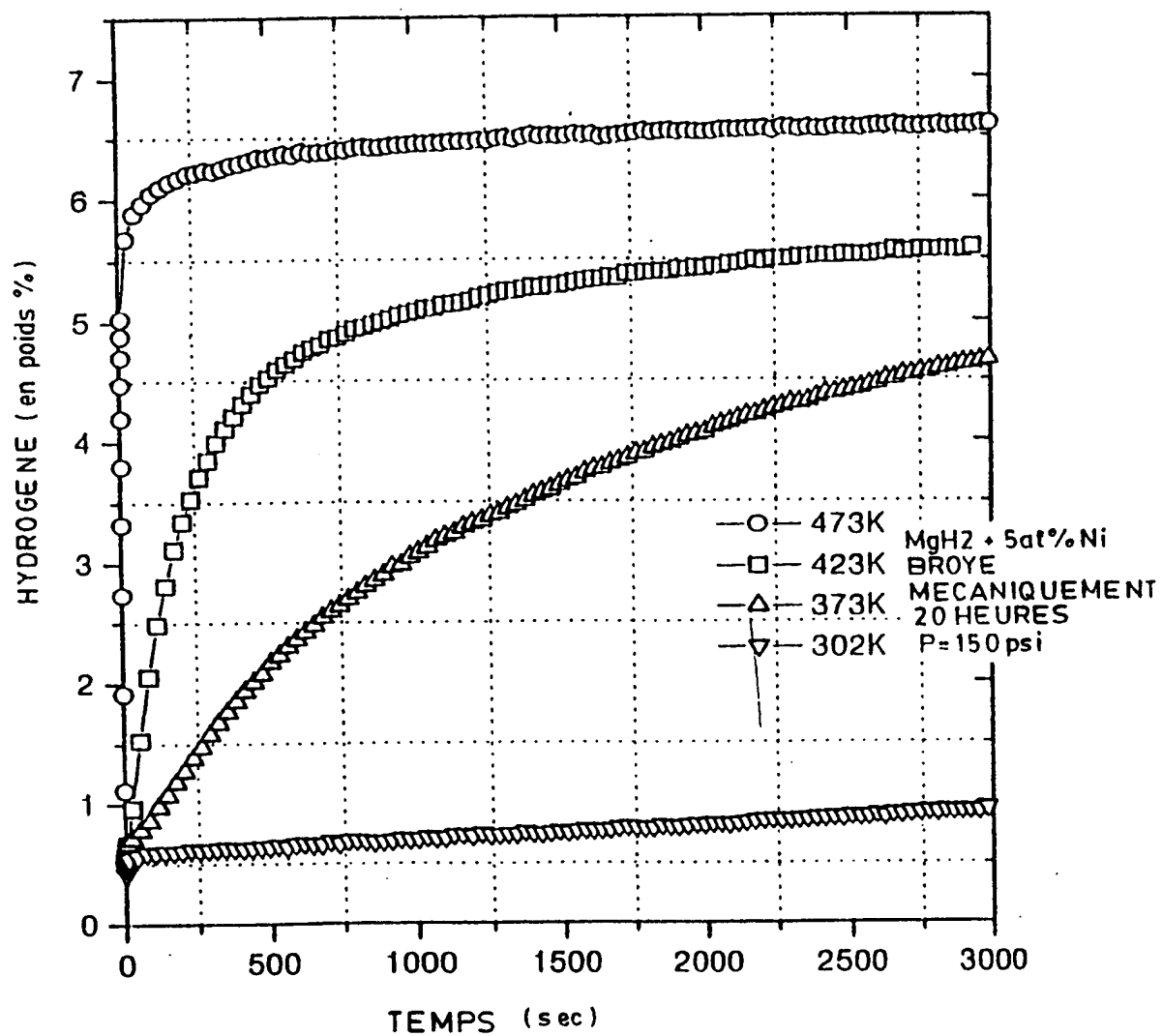
7 / 40

FIG. 7



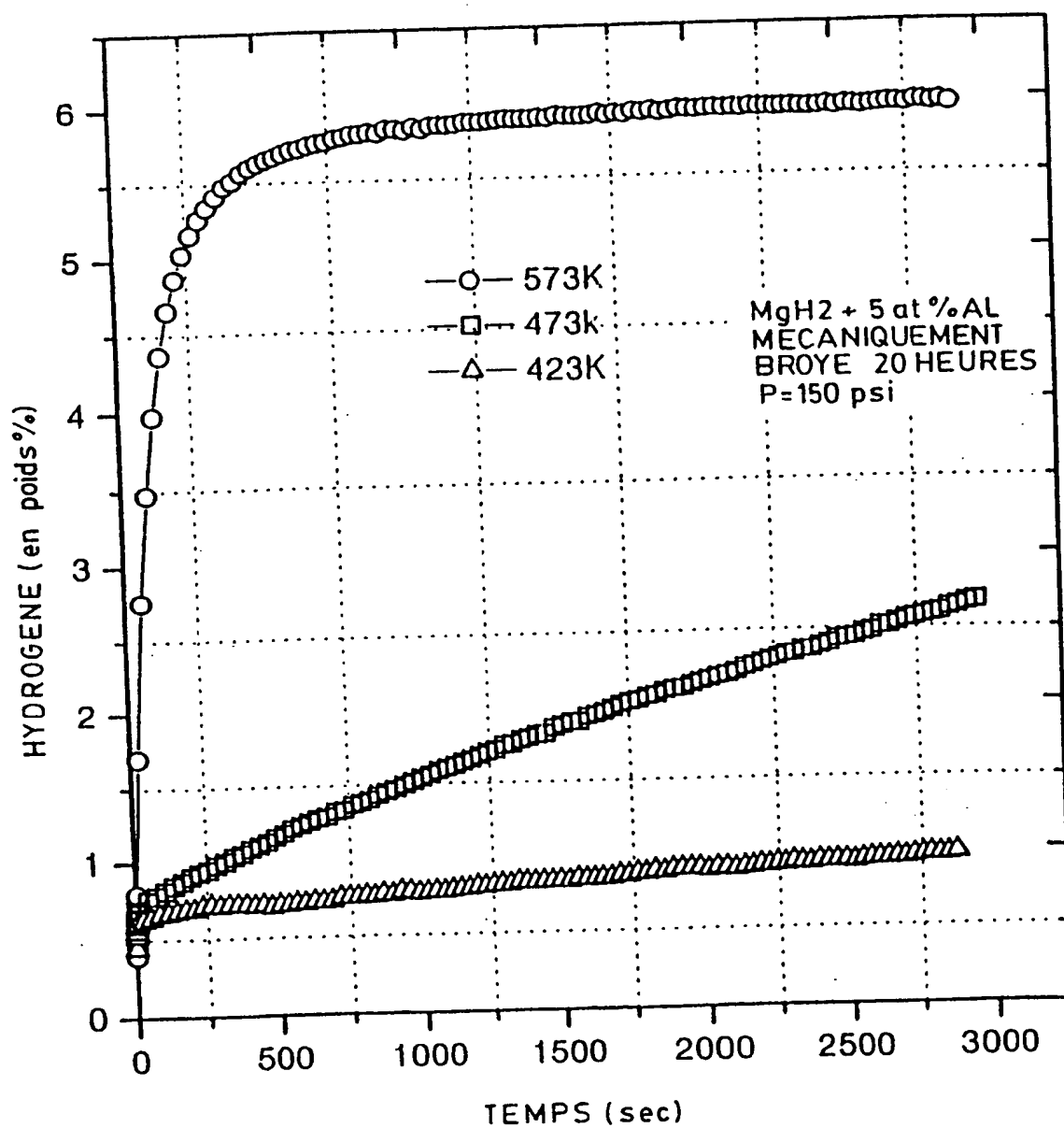
8 / 40

FIG. 8





9 / 40

FIG. 9

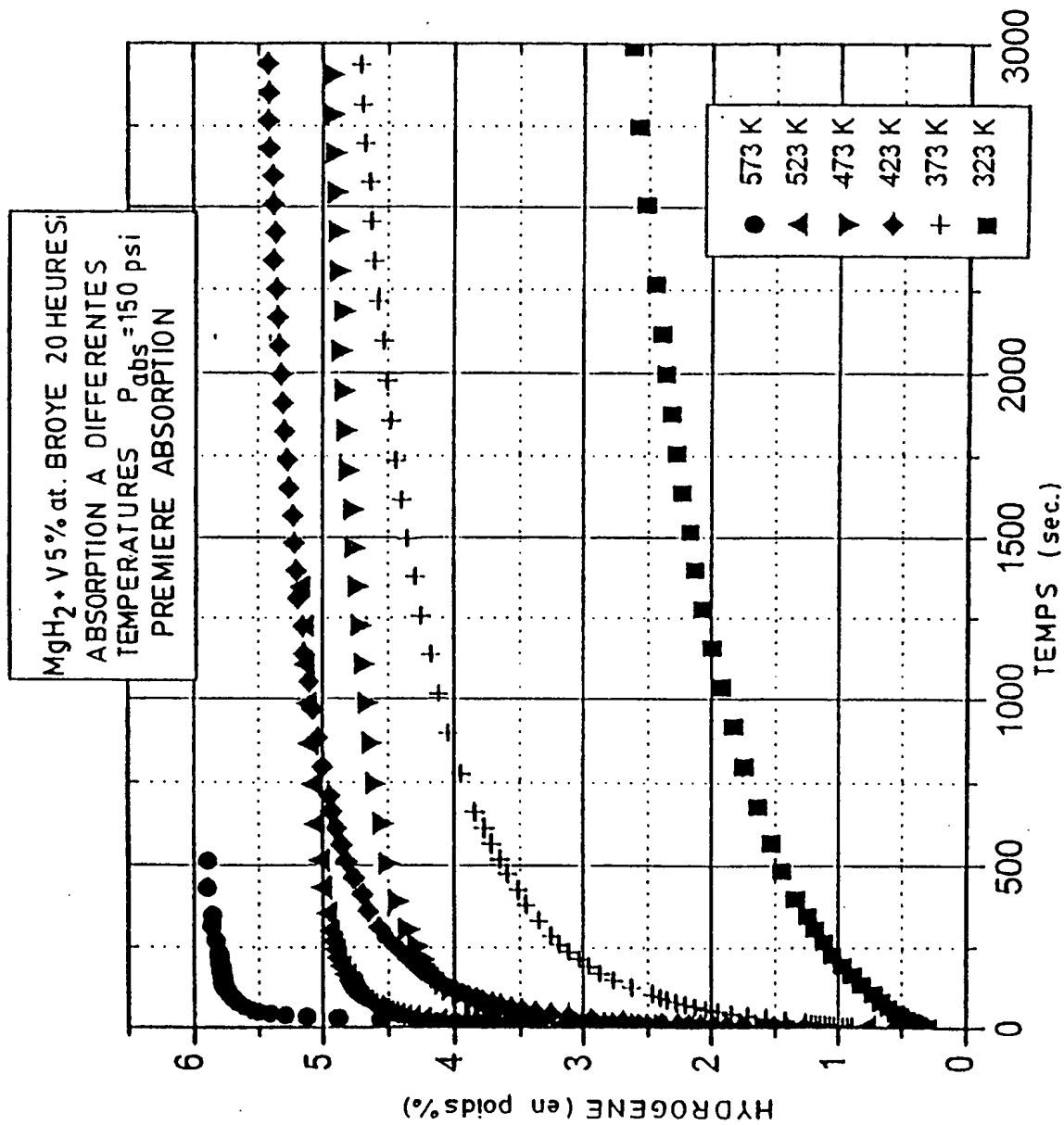


FIG. 10

11 / 40

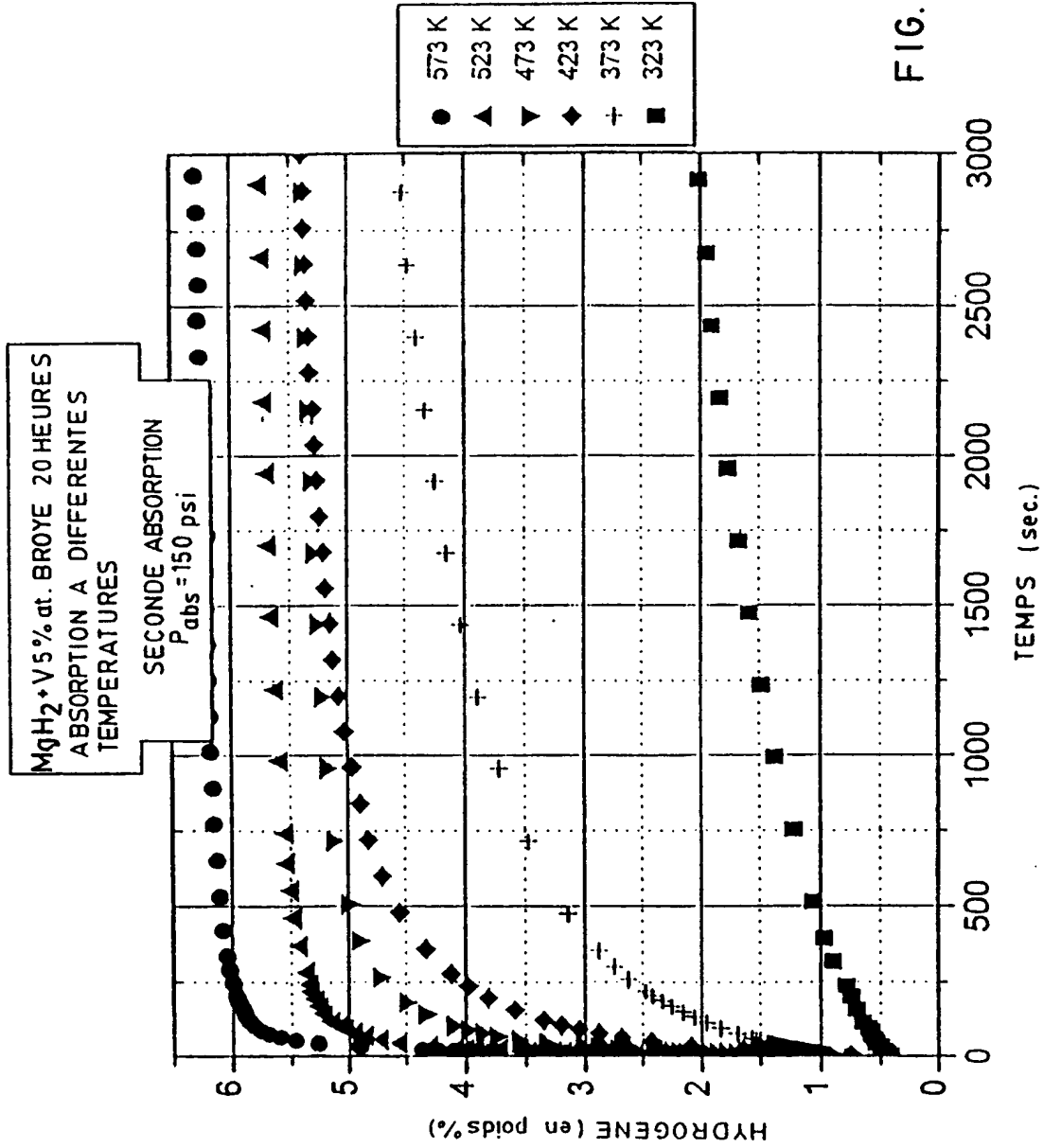
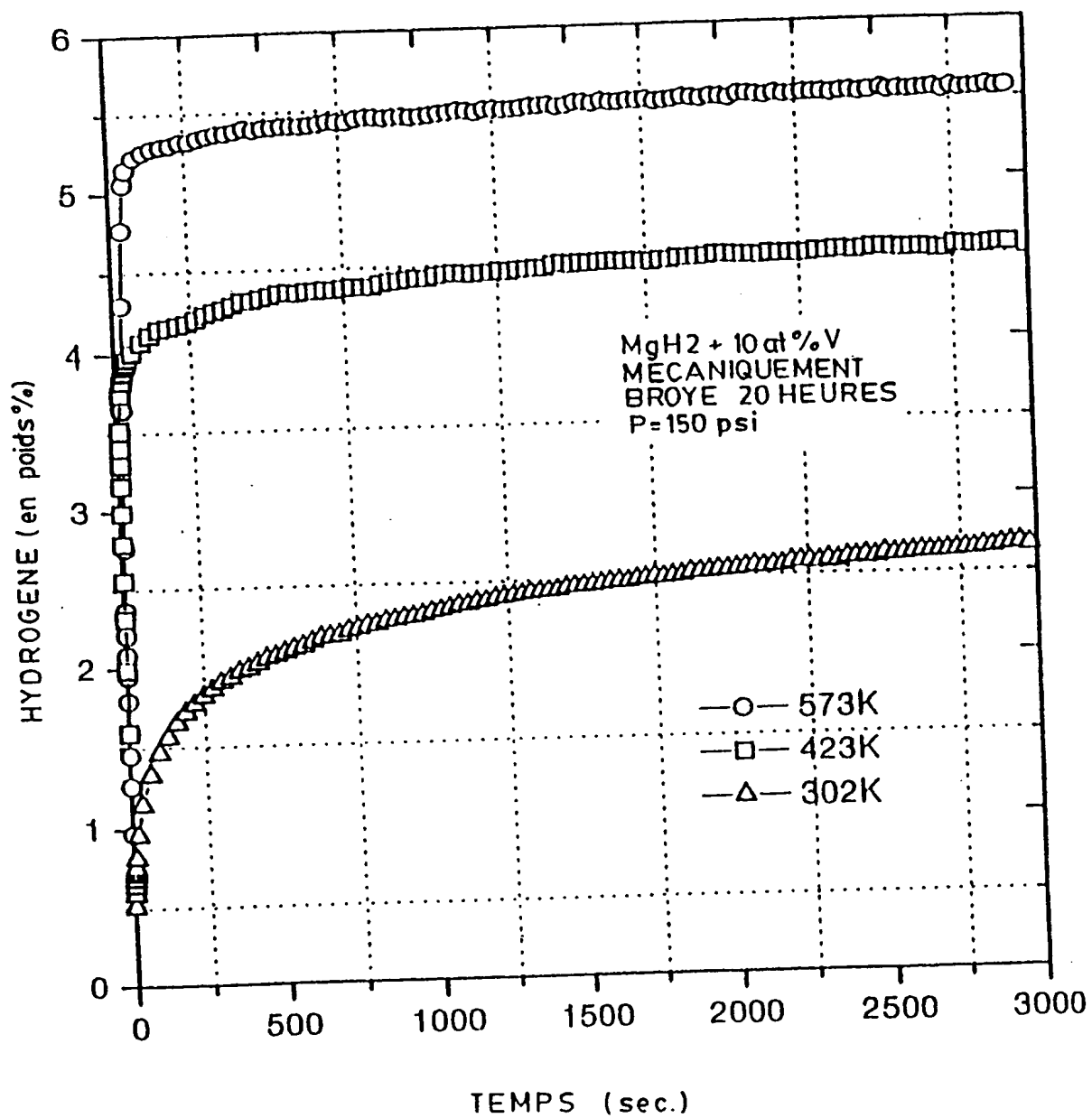


FIG. 11

12 / 40

FIG. 12

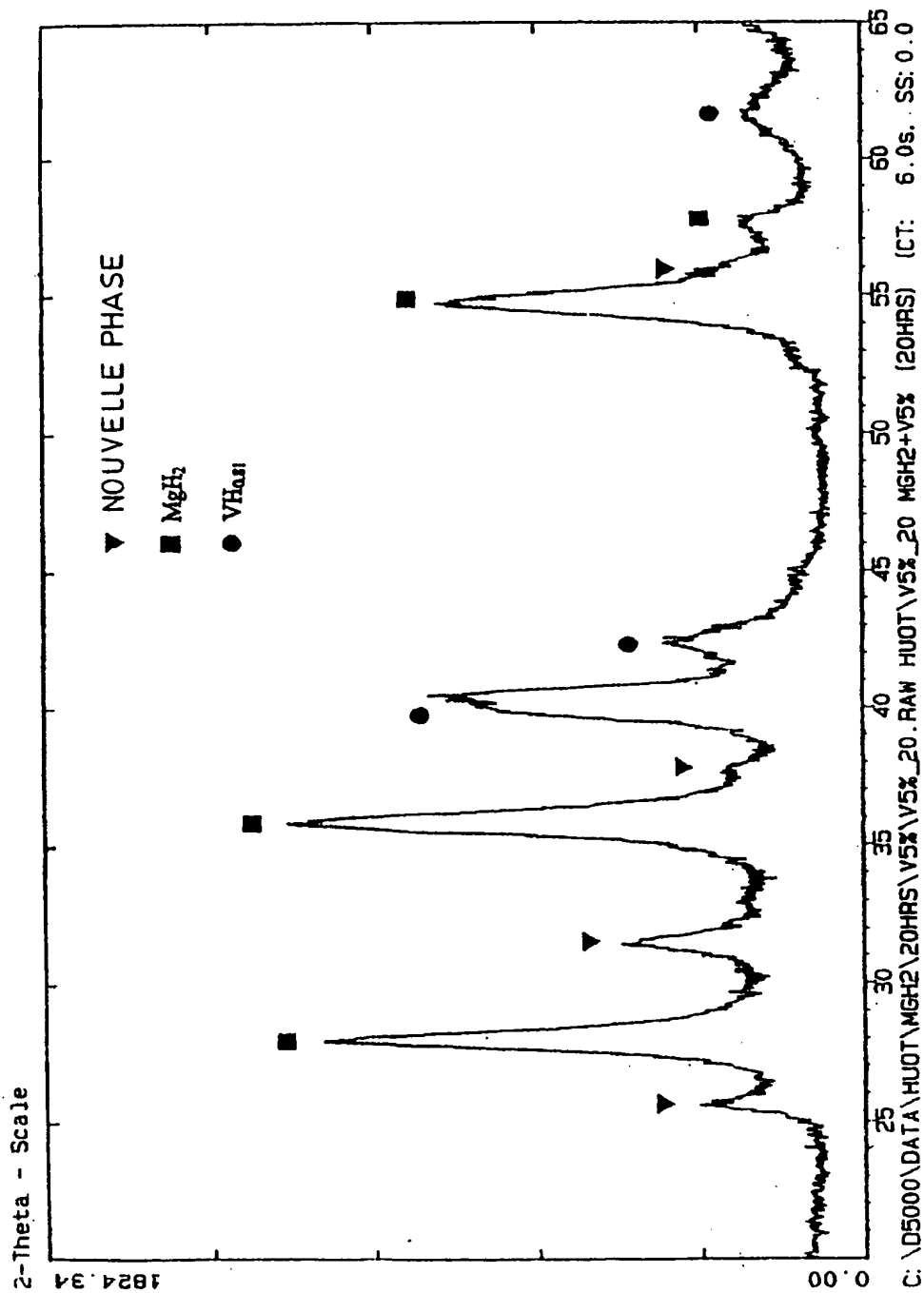


FIG.13

14 / 40

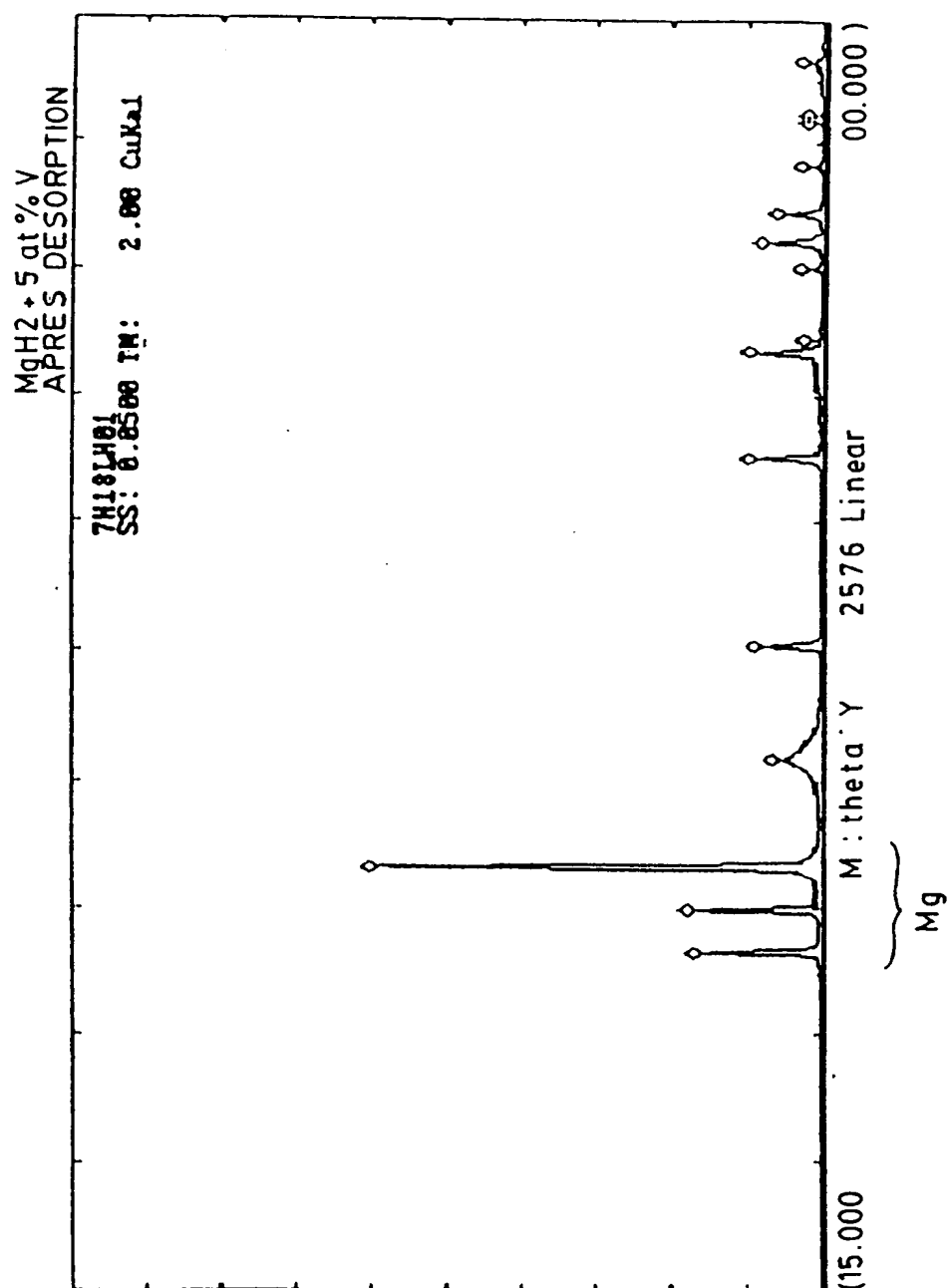


FIG. 14

15 / 40

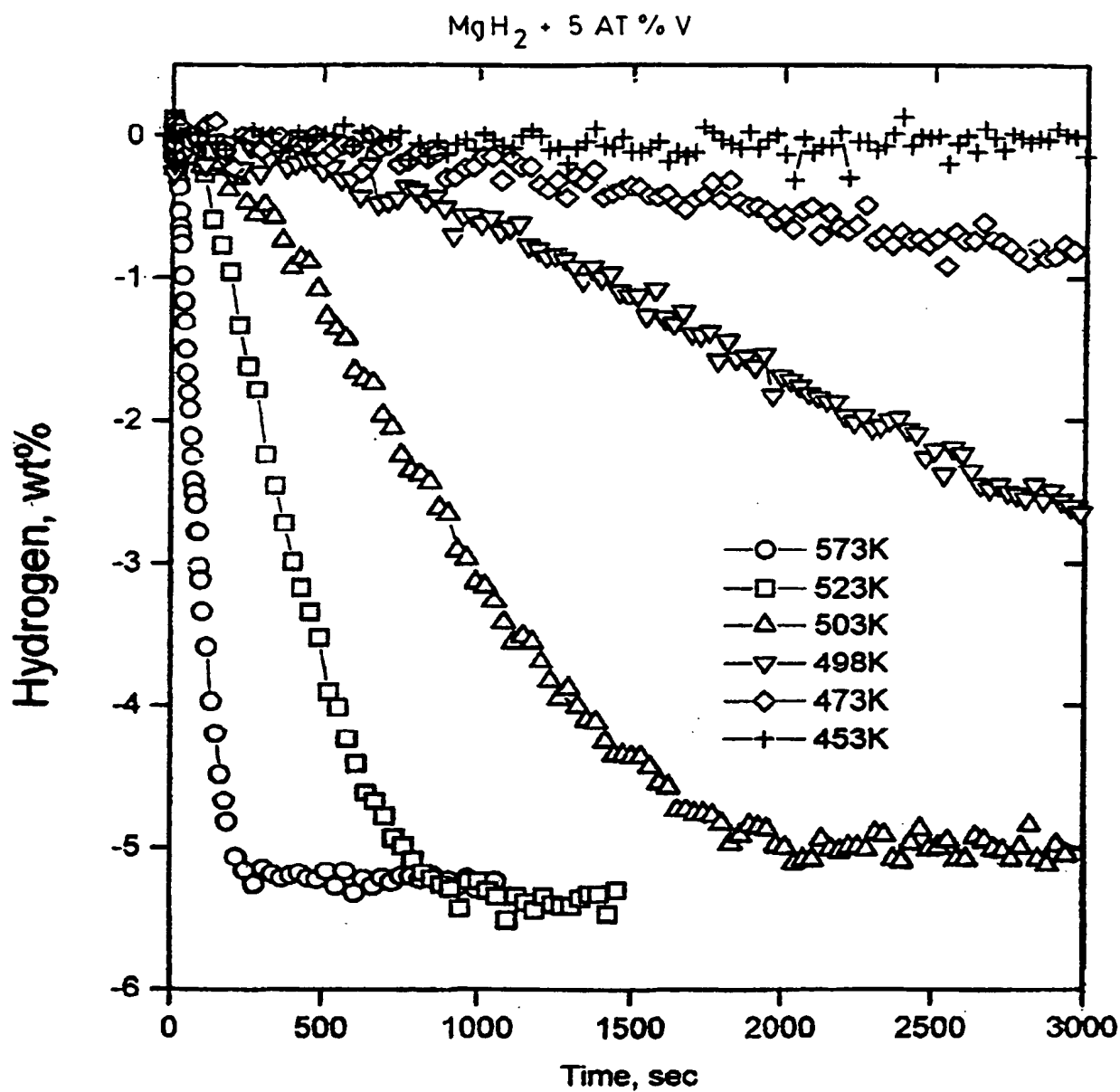


FIG. 15

16 / 40

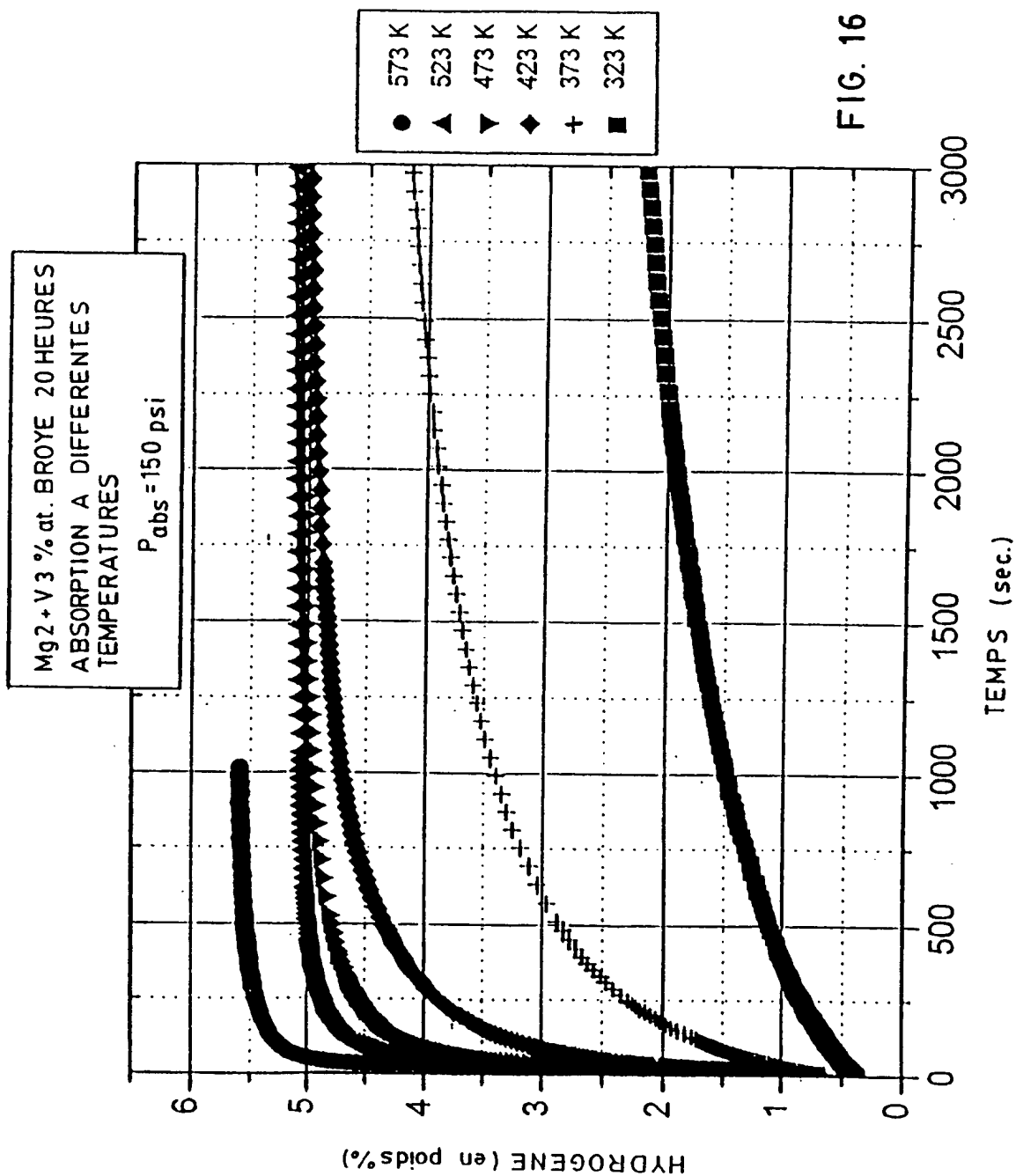
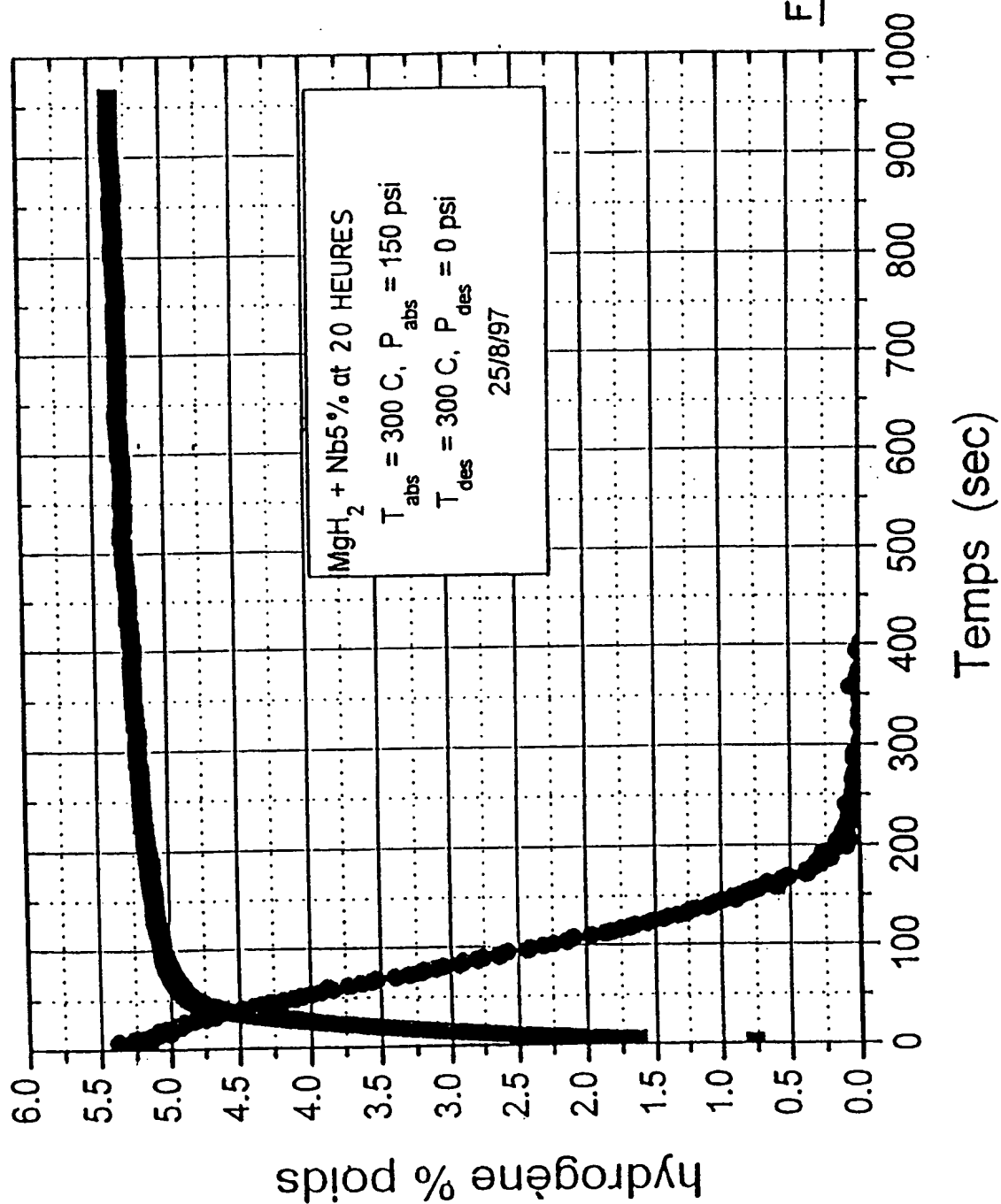


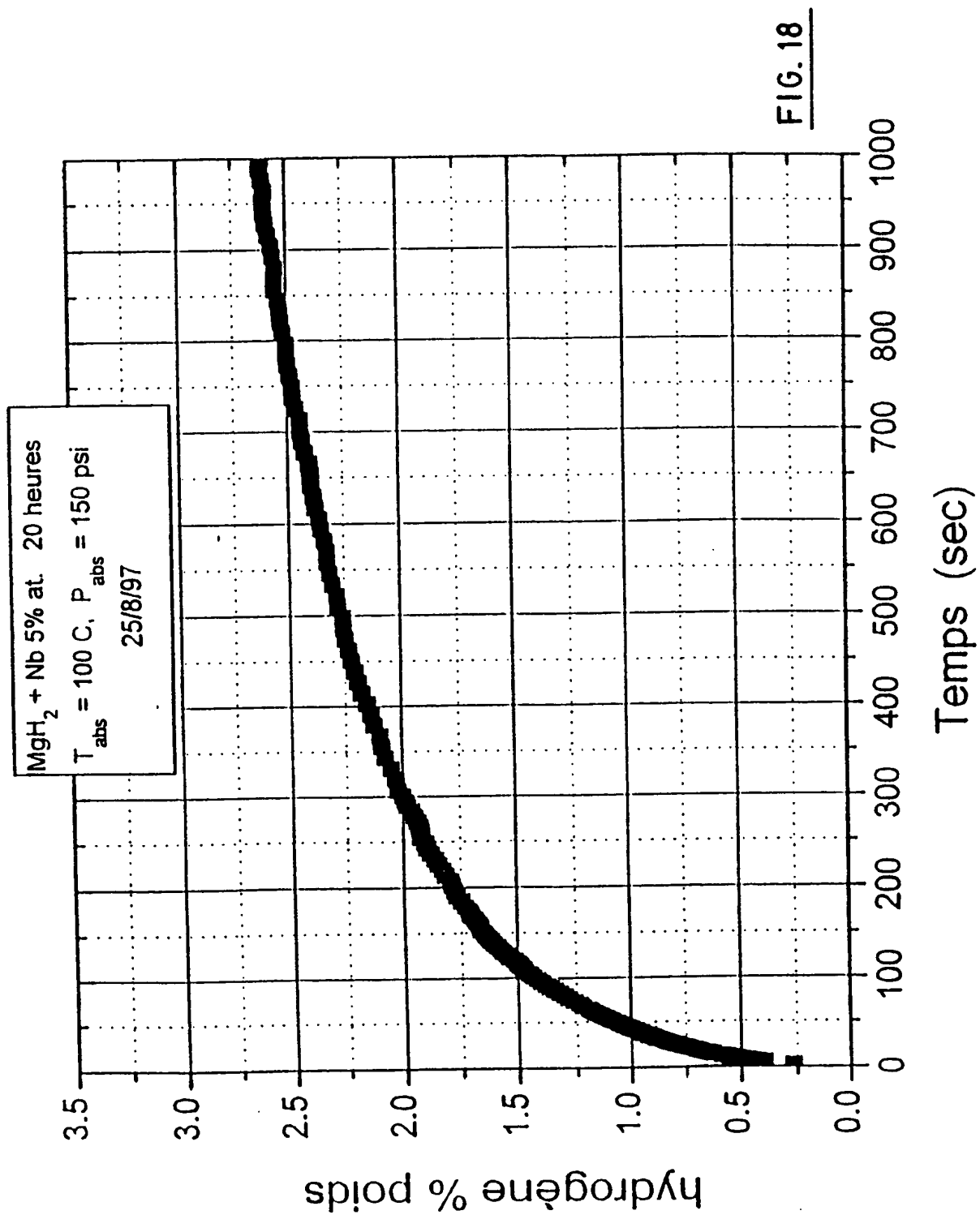
FIG. 16



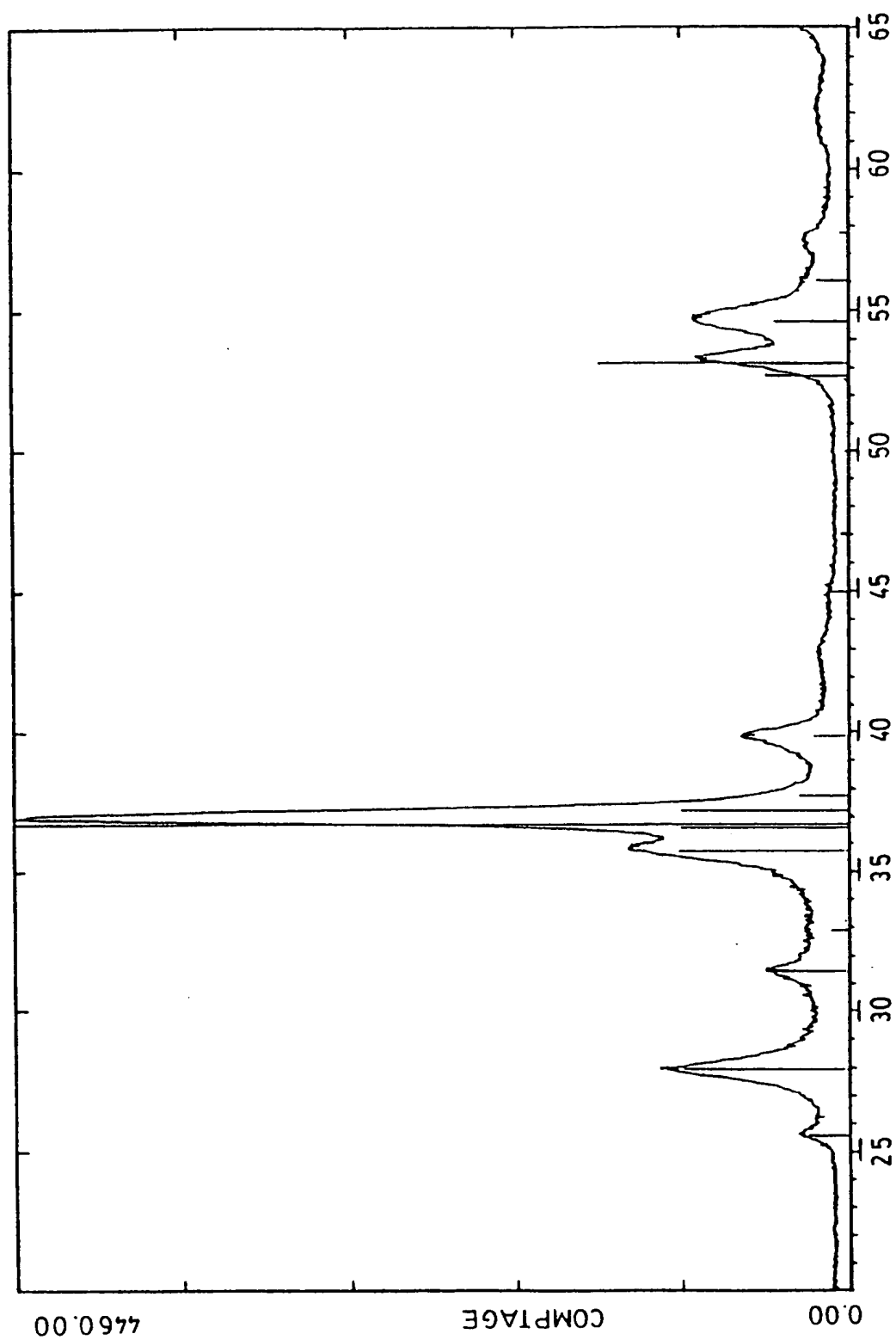
17 / 40



18 / 40



19 / 40

FIG. 19

20 / 40

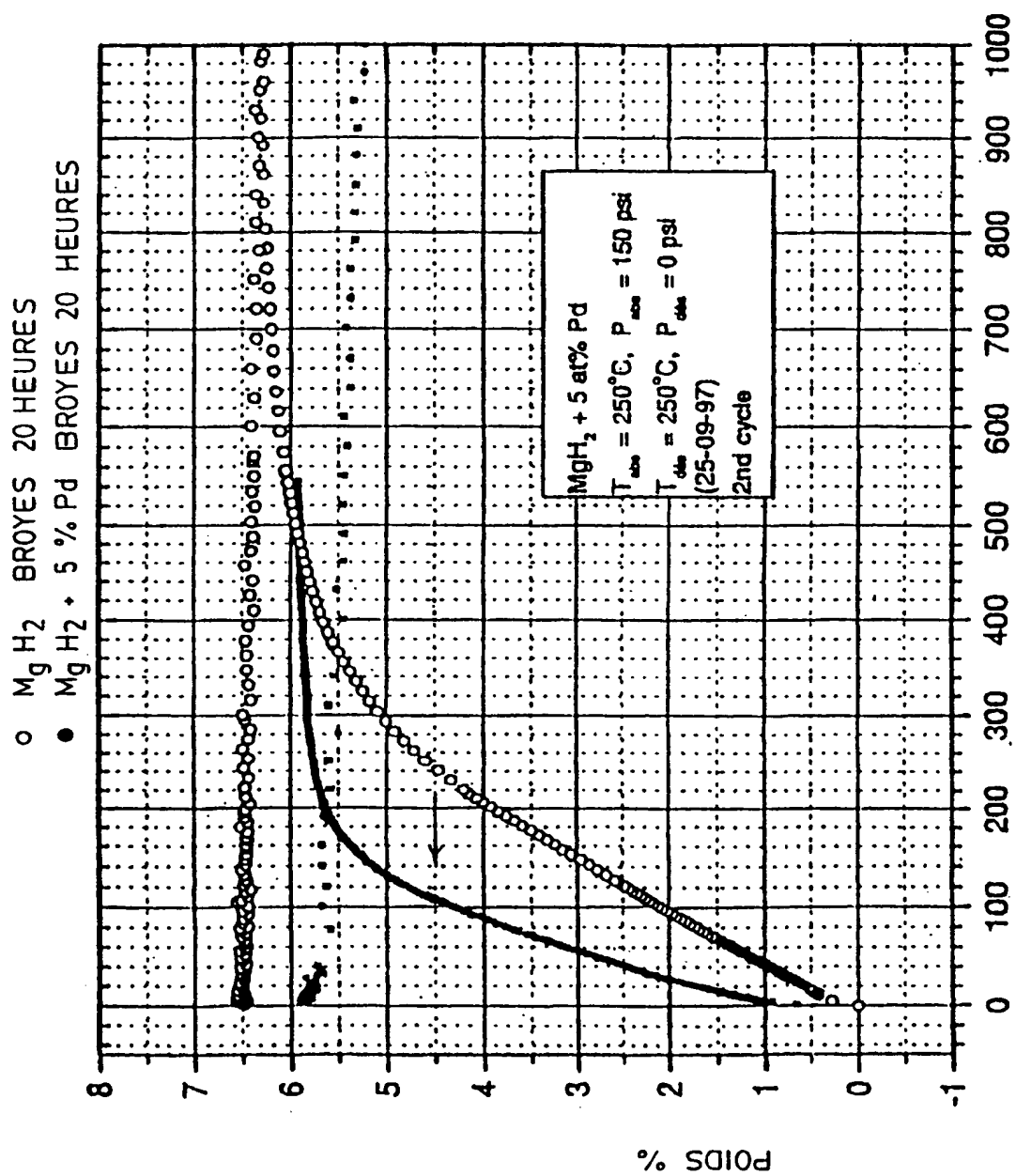


FIG. 20

21 / 40

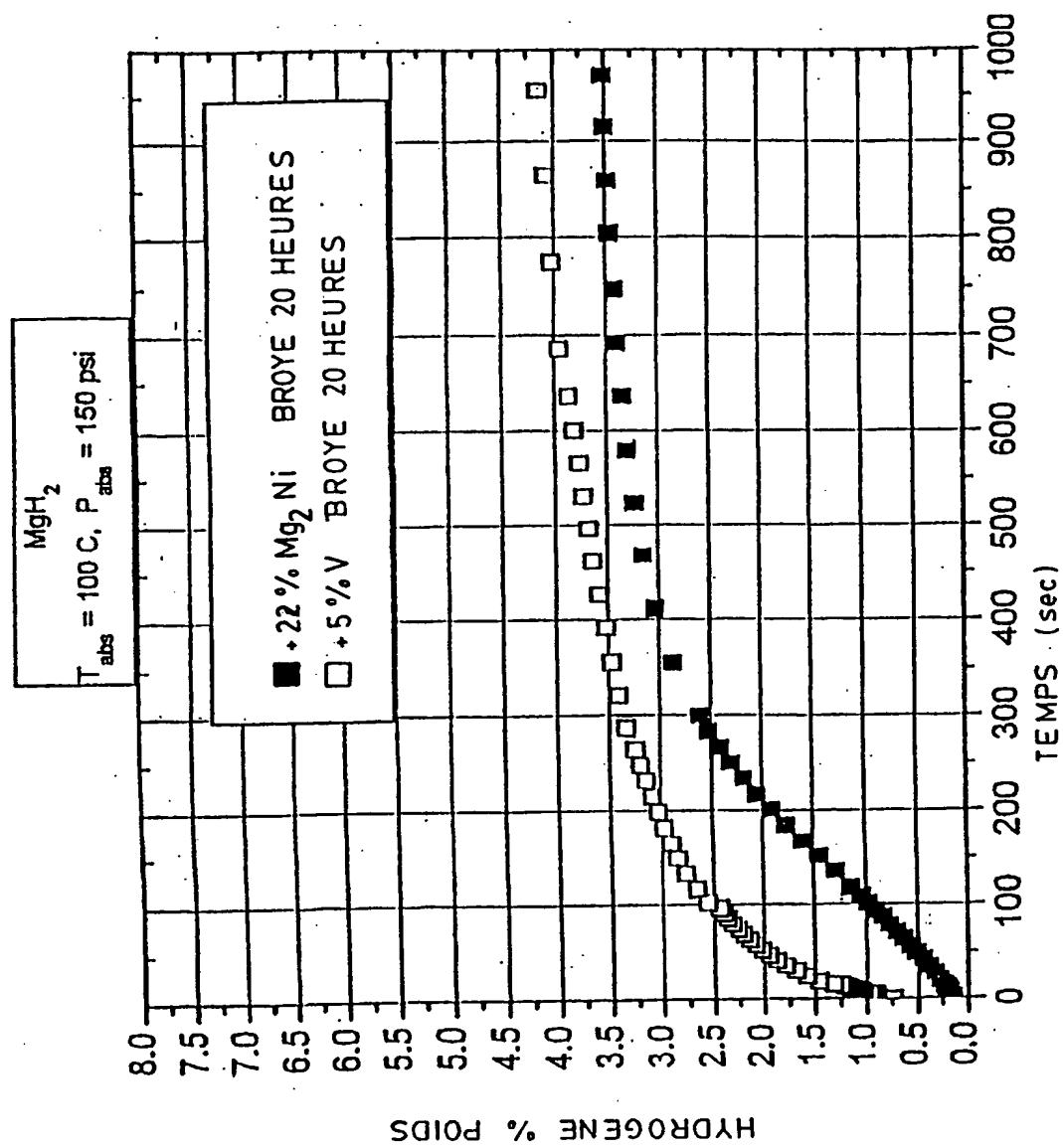


FIG. 21

22 / 40

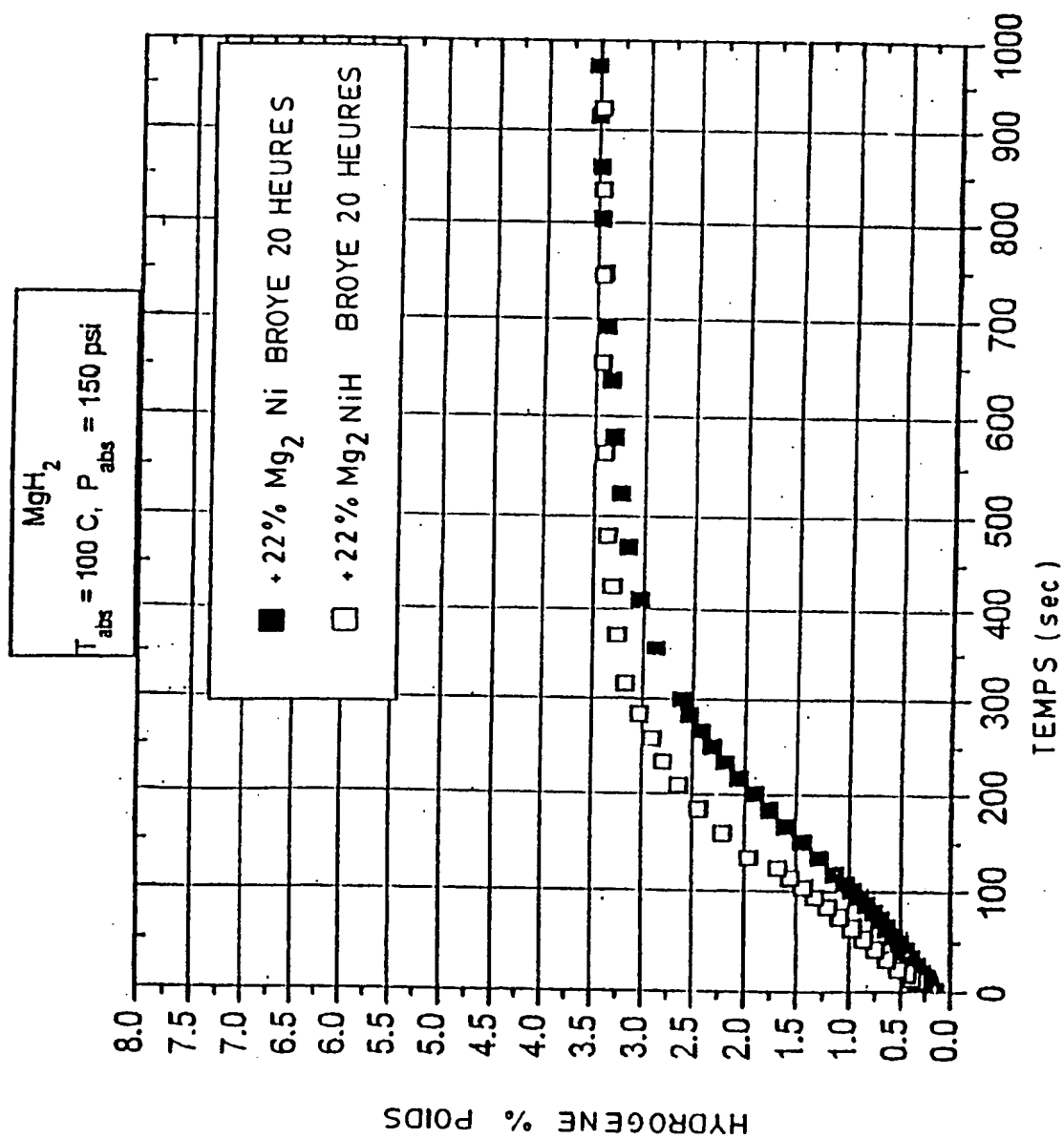
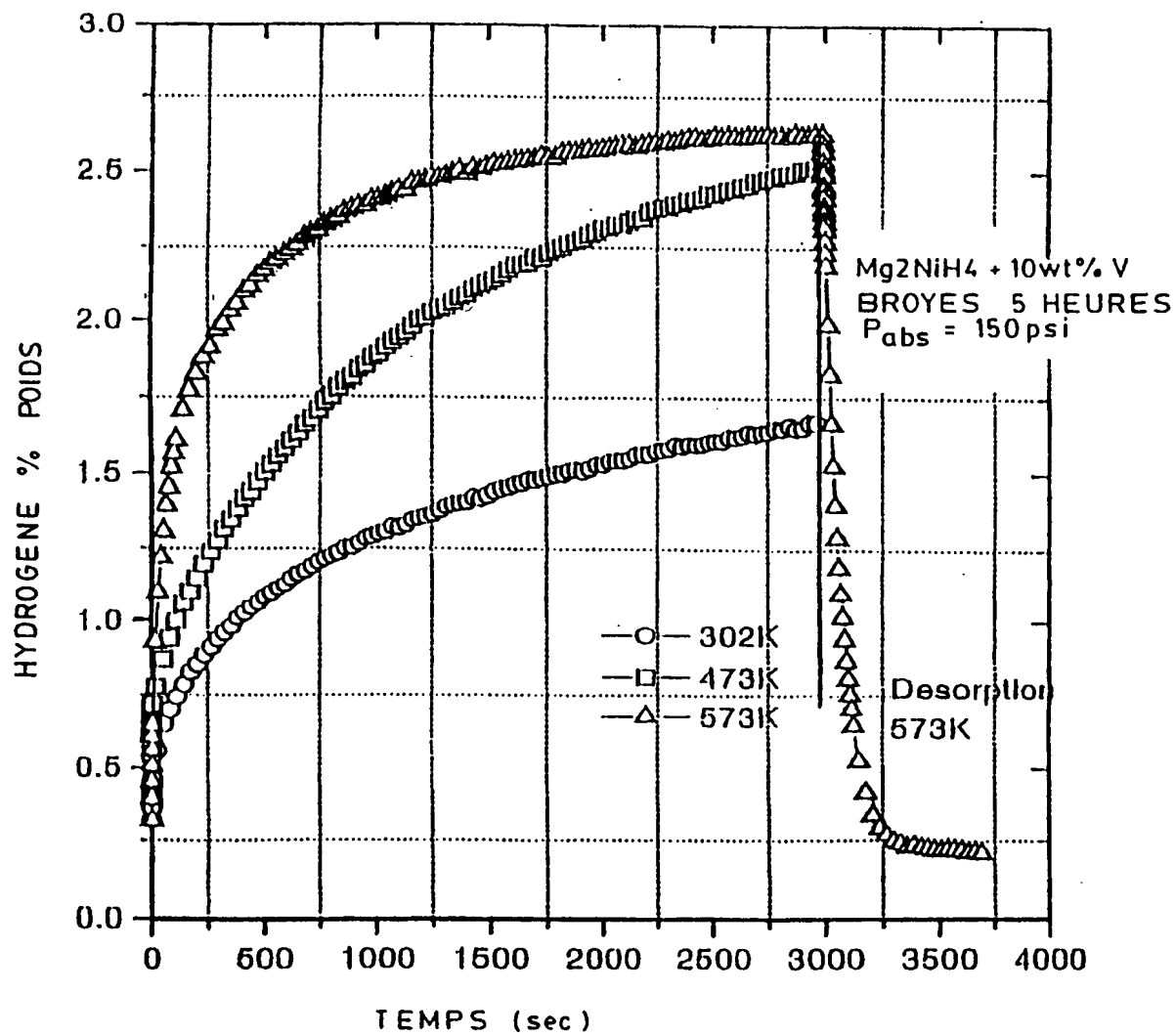


FIG. 22

23 / 40

FIG. 23

24 / 40

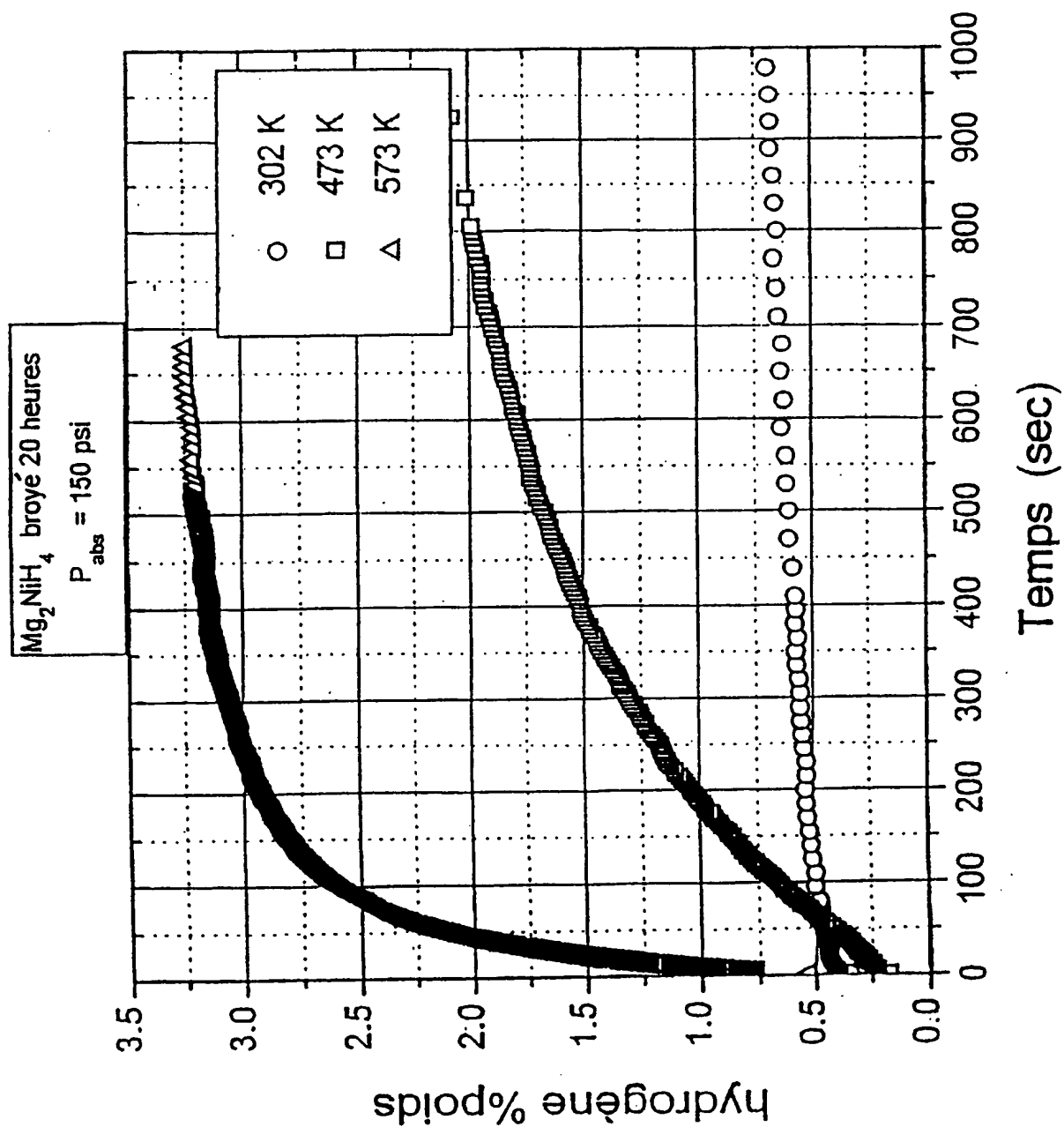
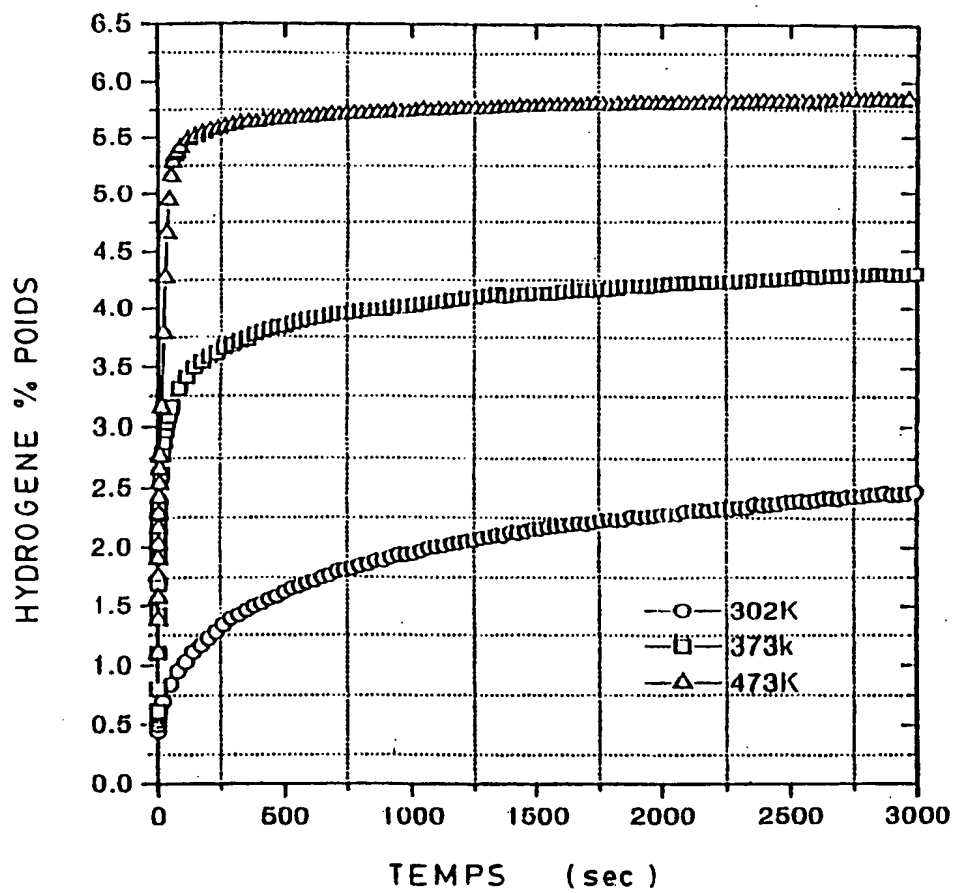


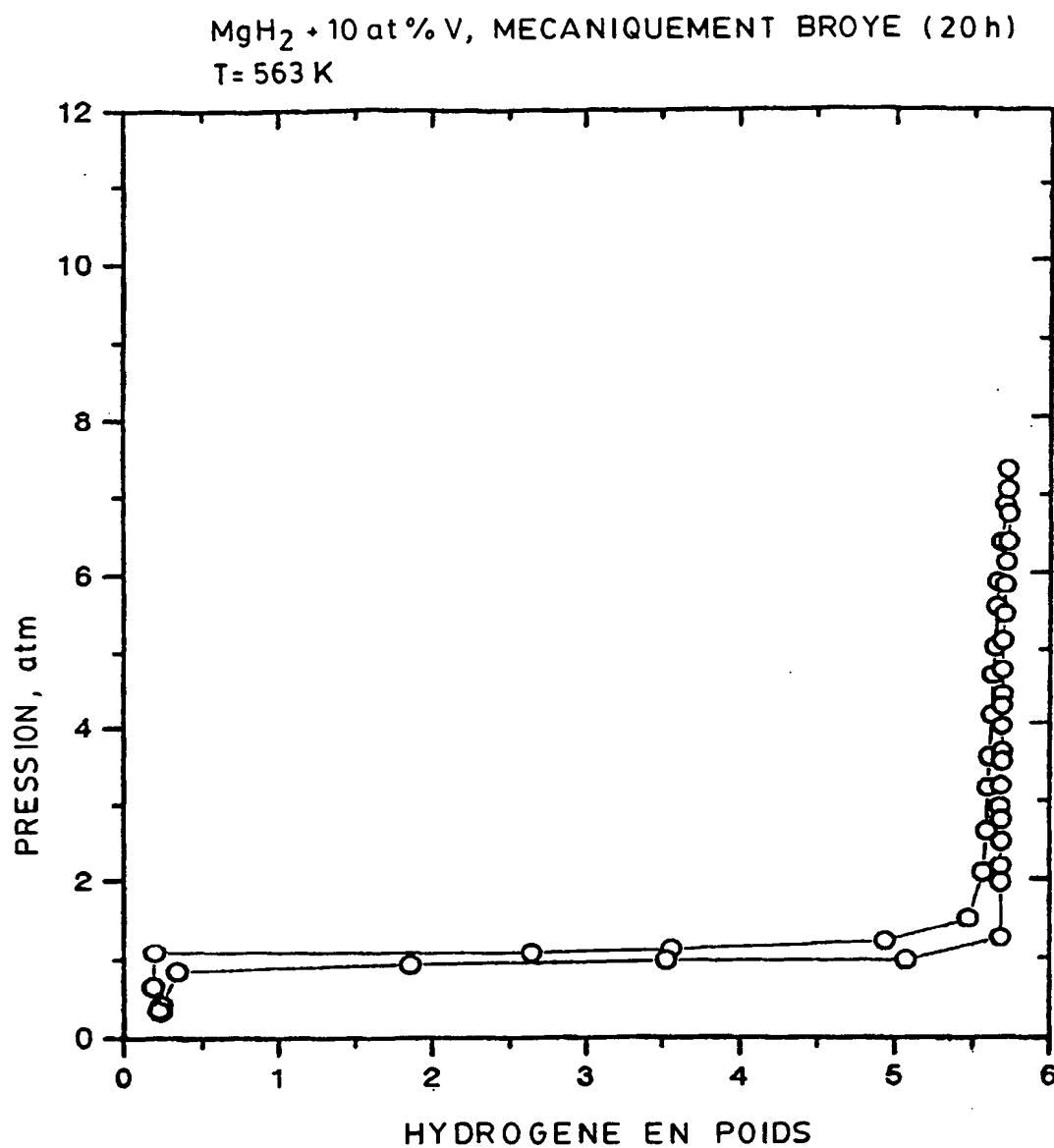
FIG. 24



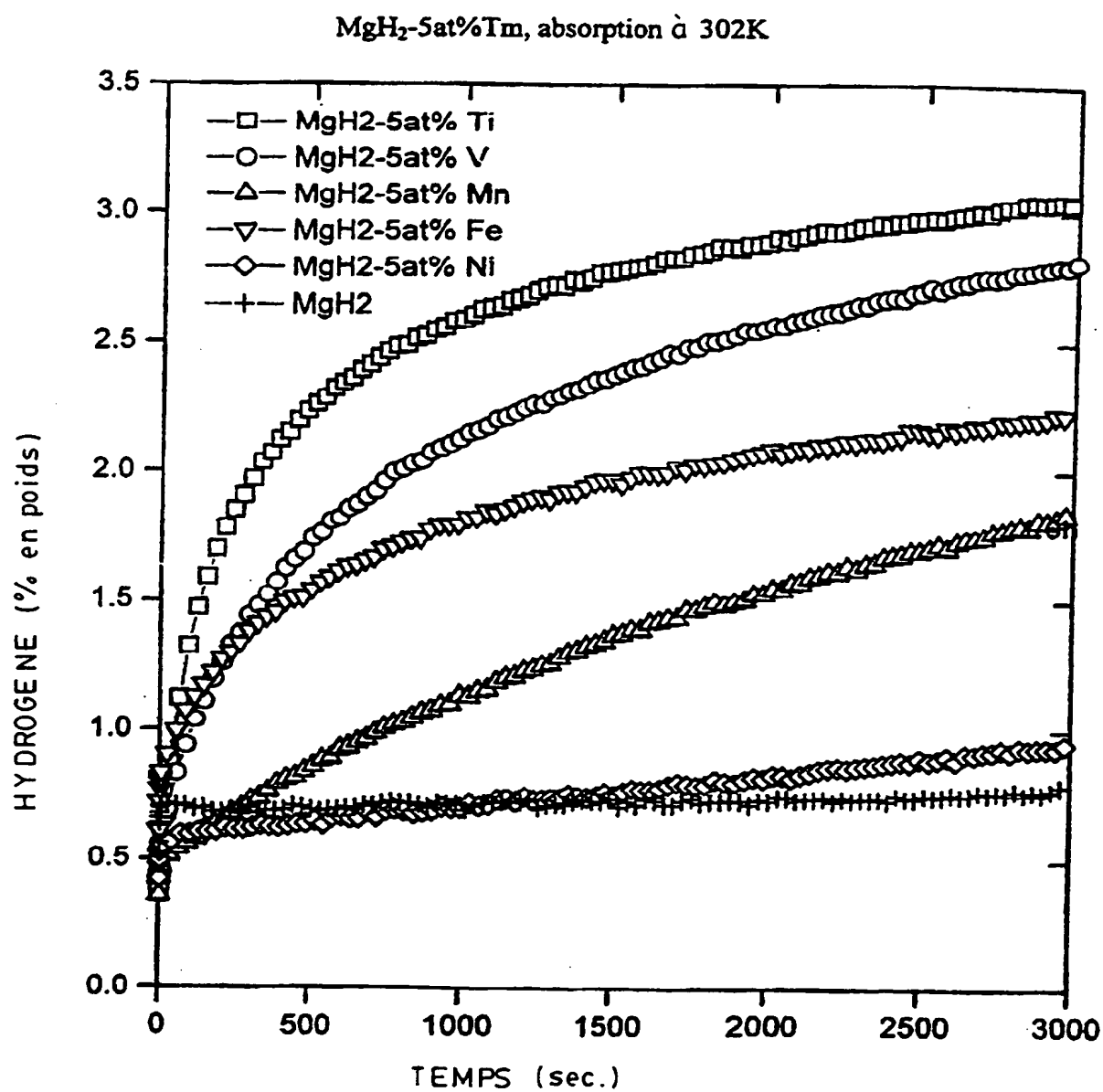
25 / 40

FIG. 25

26 / 40

FIG. 26

27 / 40

FIG. 27

28 / 40

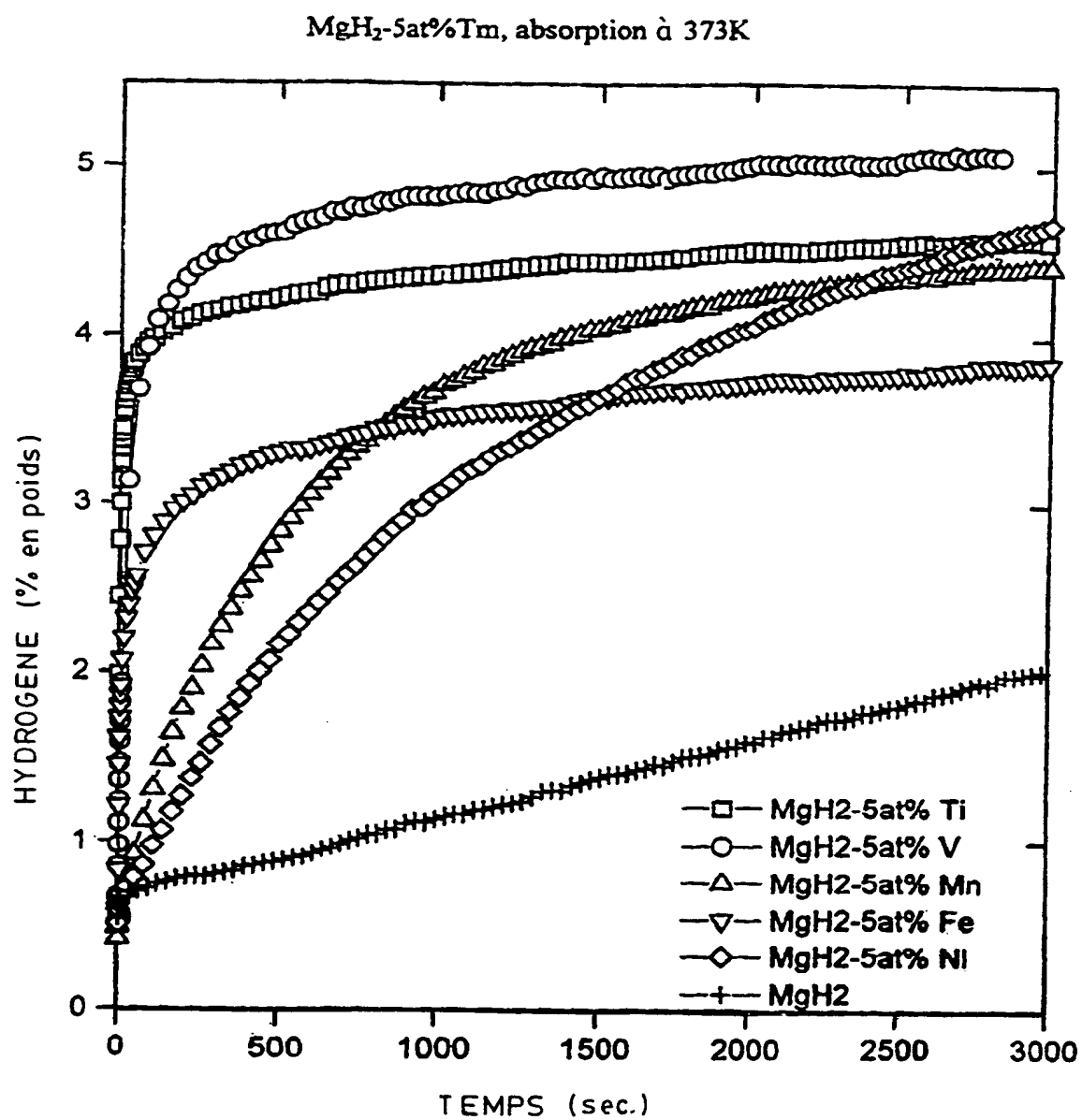


FIG. 28

29 / 40

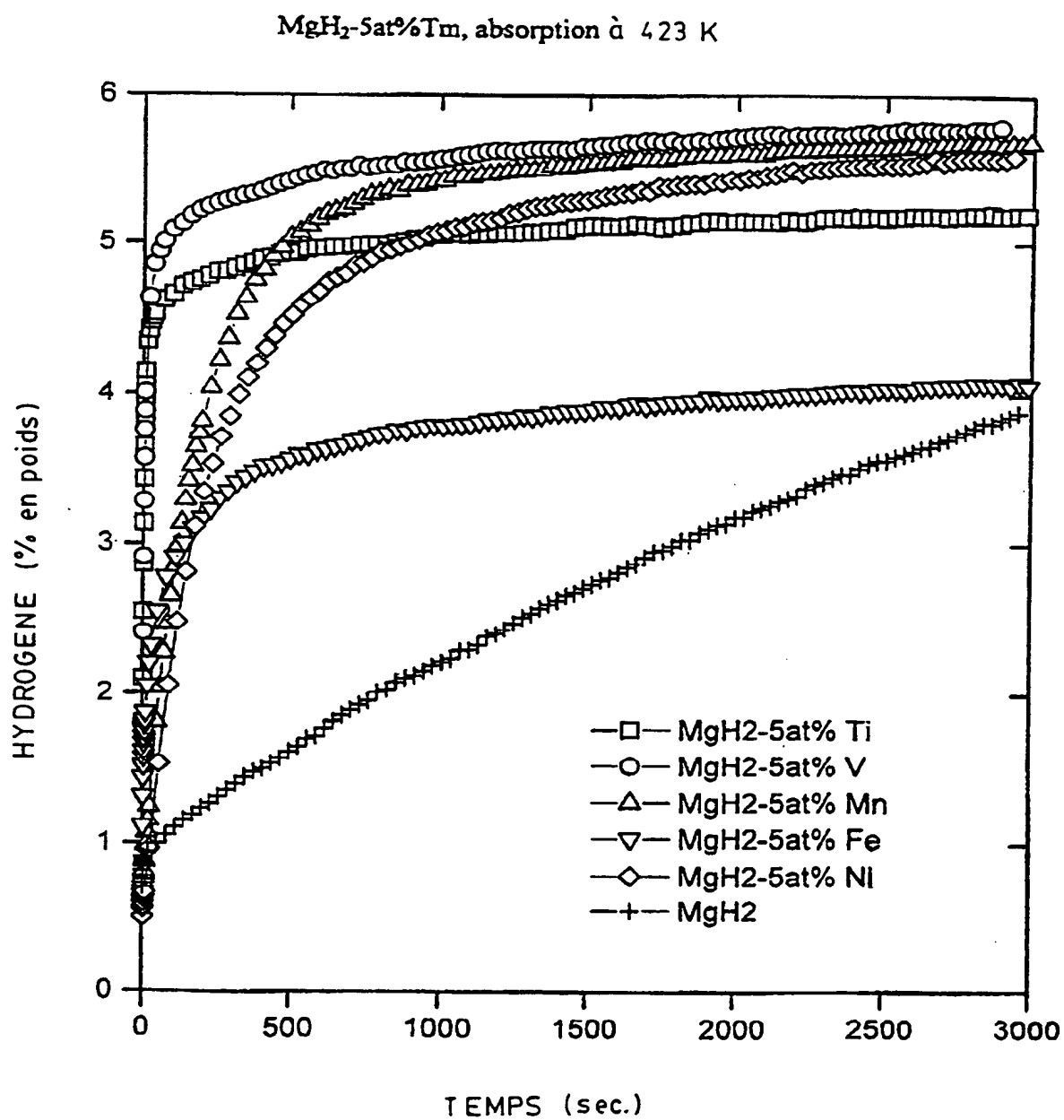
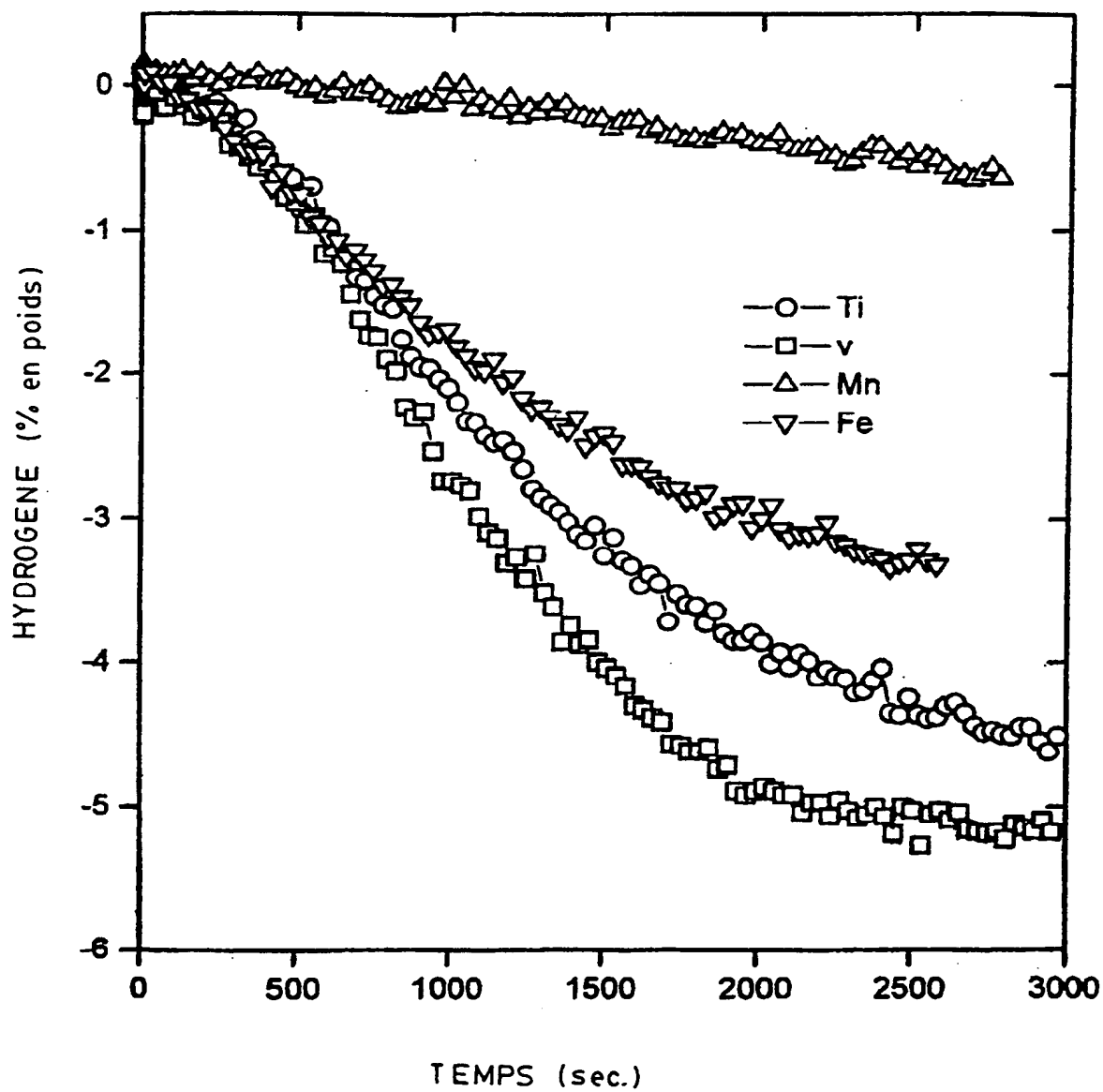


FIG. 29

30 / 40

 $\text{MgH}_2$ -5at%Tm, désorption à 508KFIG. 30

31 / 40

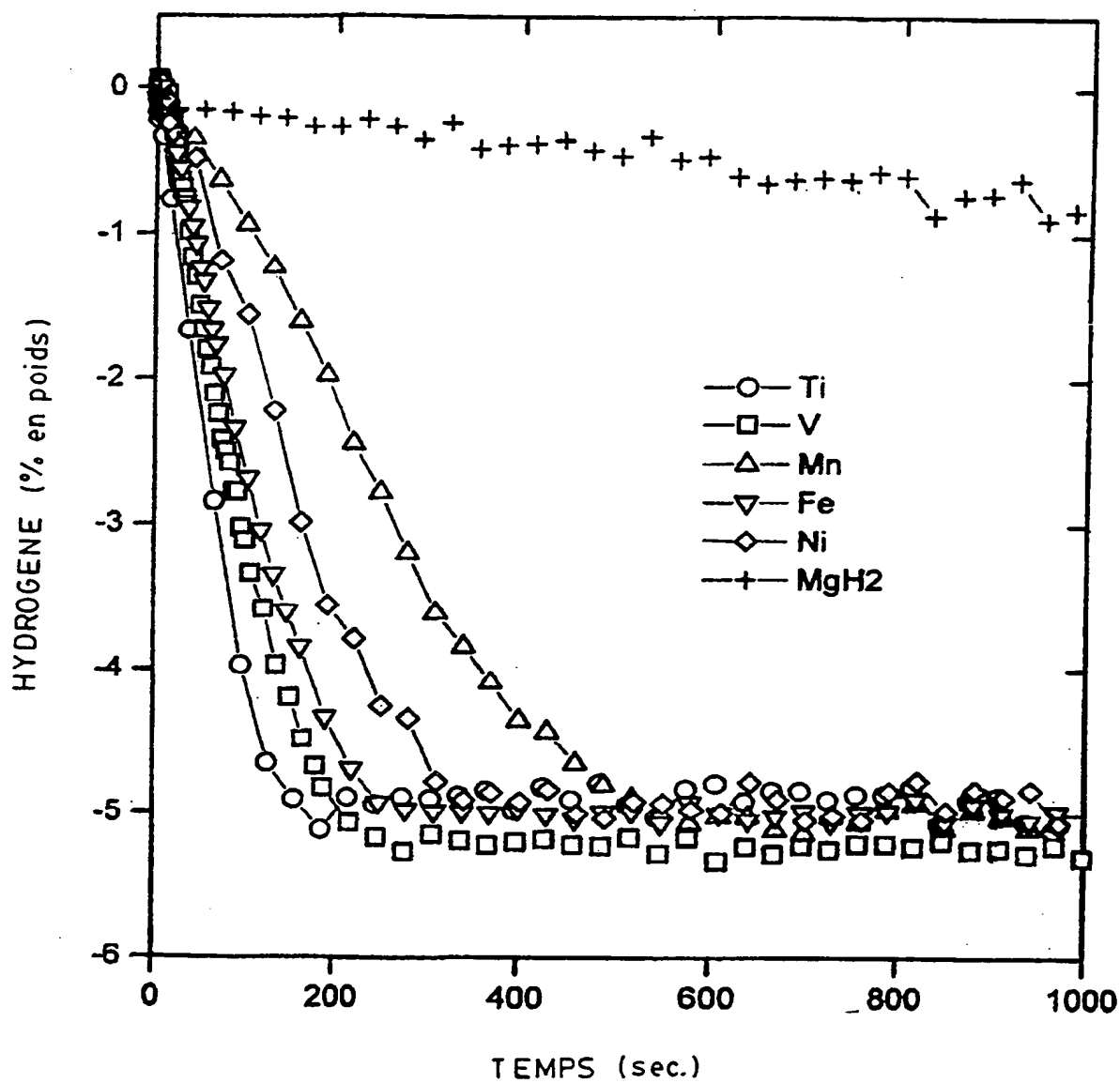
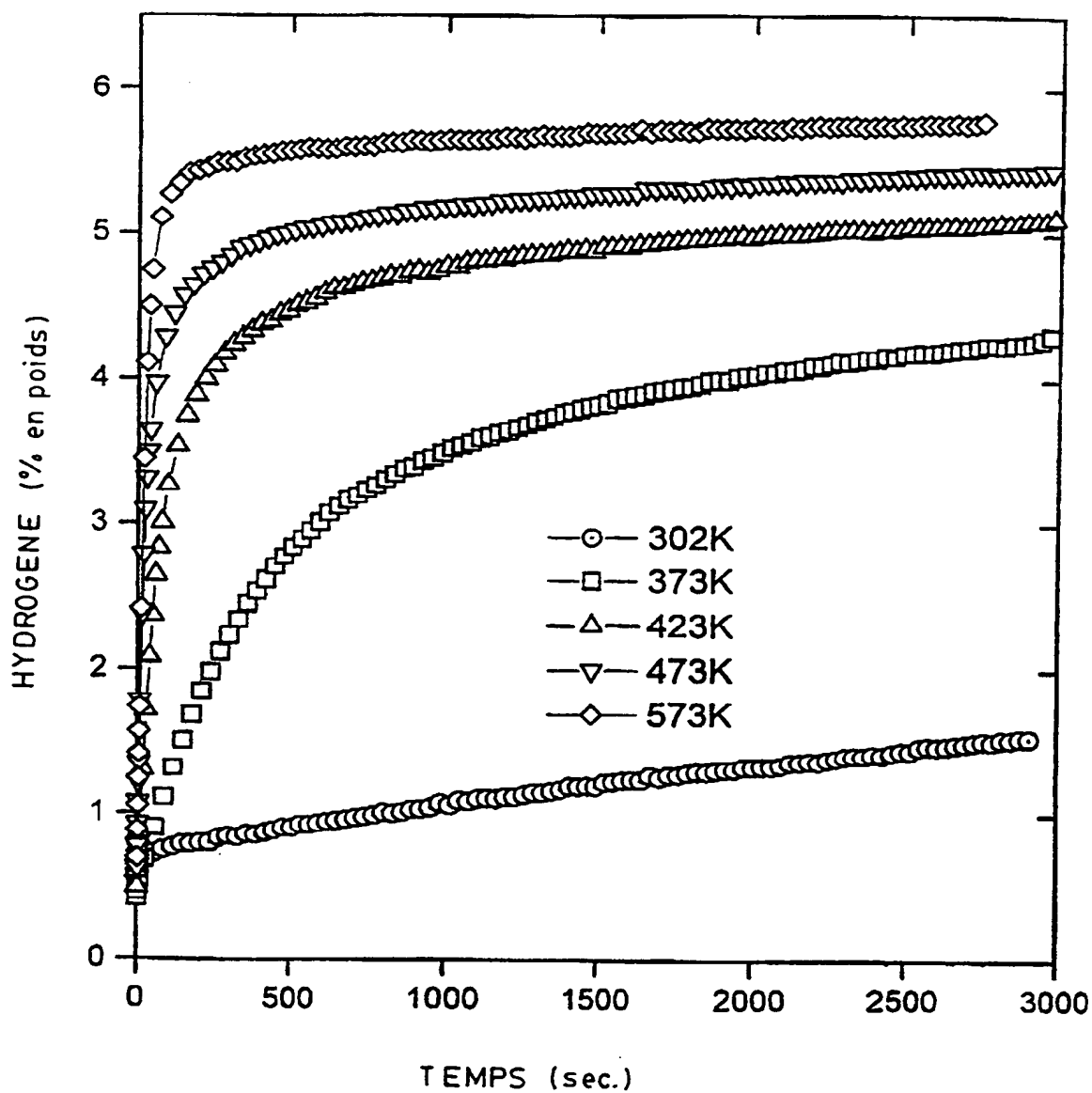
 $\text{MgH}_2$ -5at%Tm, desorption à 573K,

FIG. 31

32 / 40

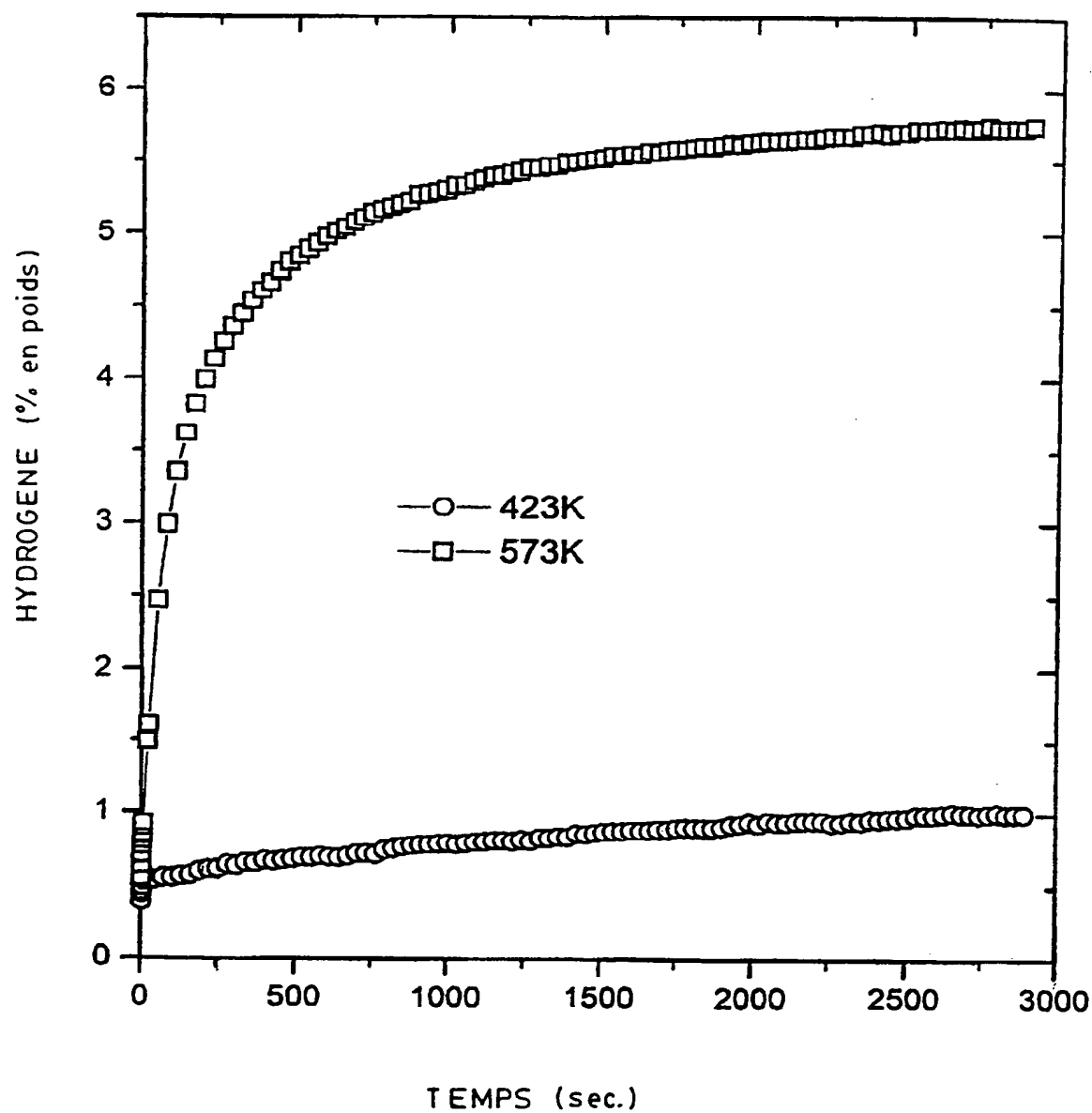
MgH<sub>2</sub> + 5 at% Cr BROYE MECANIQUEMENT PENDANT 20h  
P = 150 psi

FIG. 32



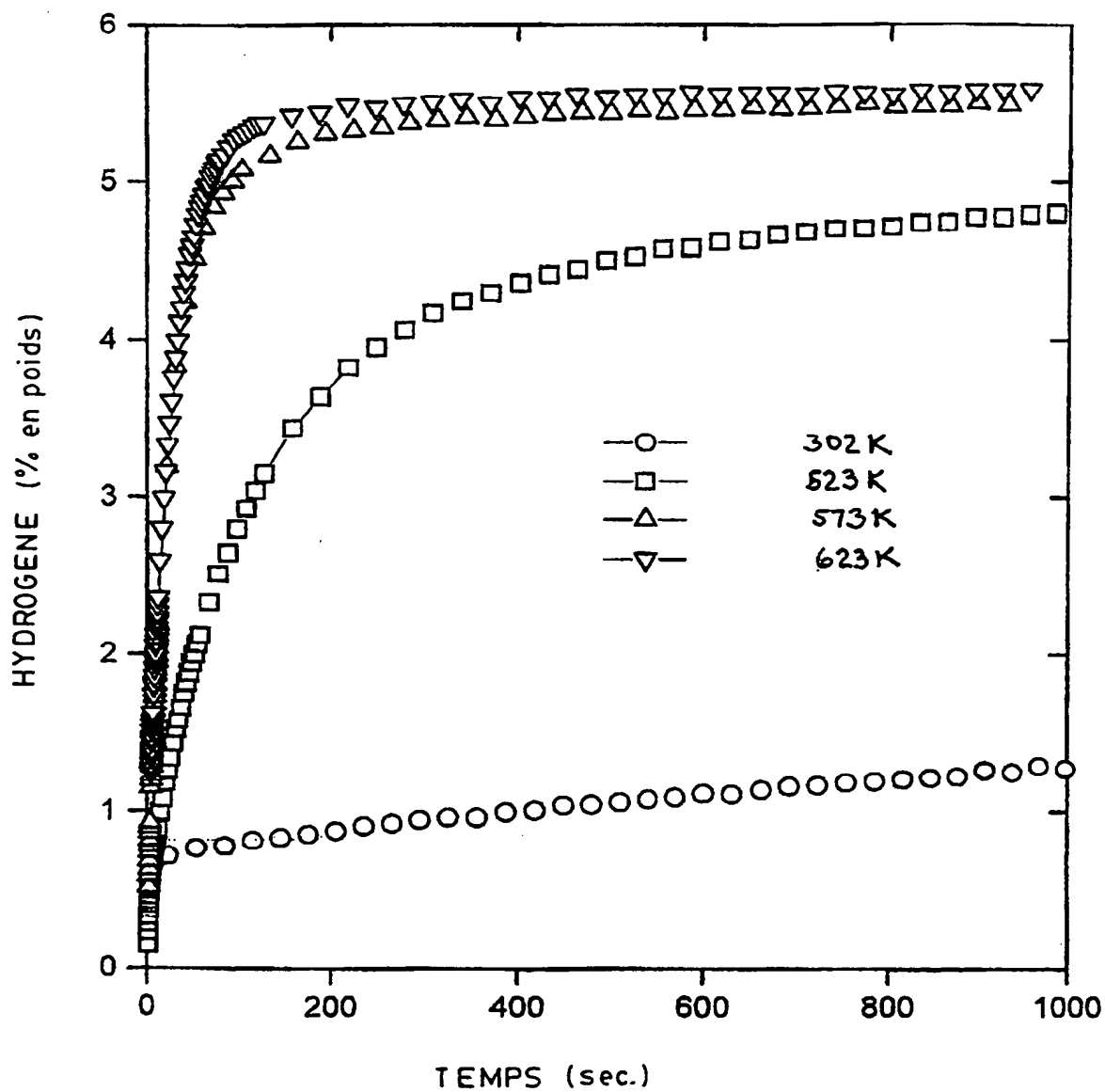
33 / 40

MgH<sub>2</sub> + 5 at % Ca BROYE MECANIQUEMENT PENDANT 20h  
P = 150 psi

FIG. 33

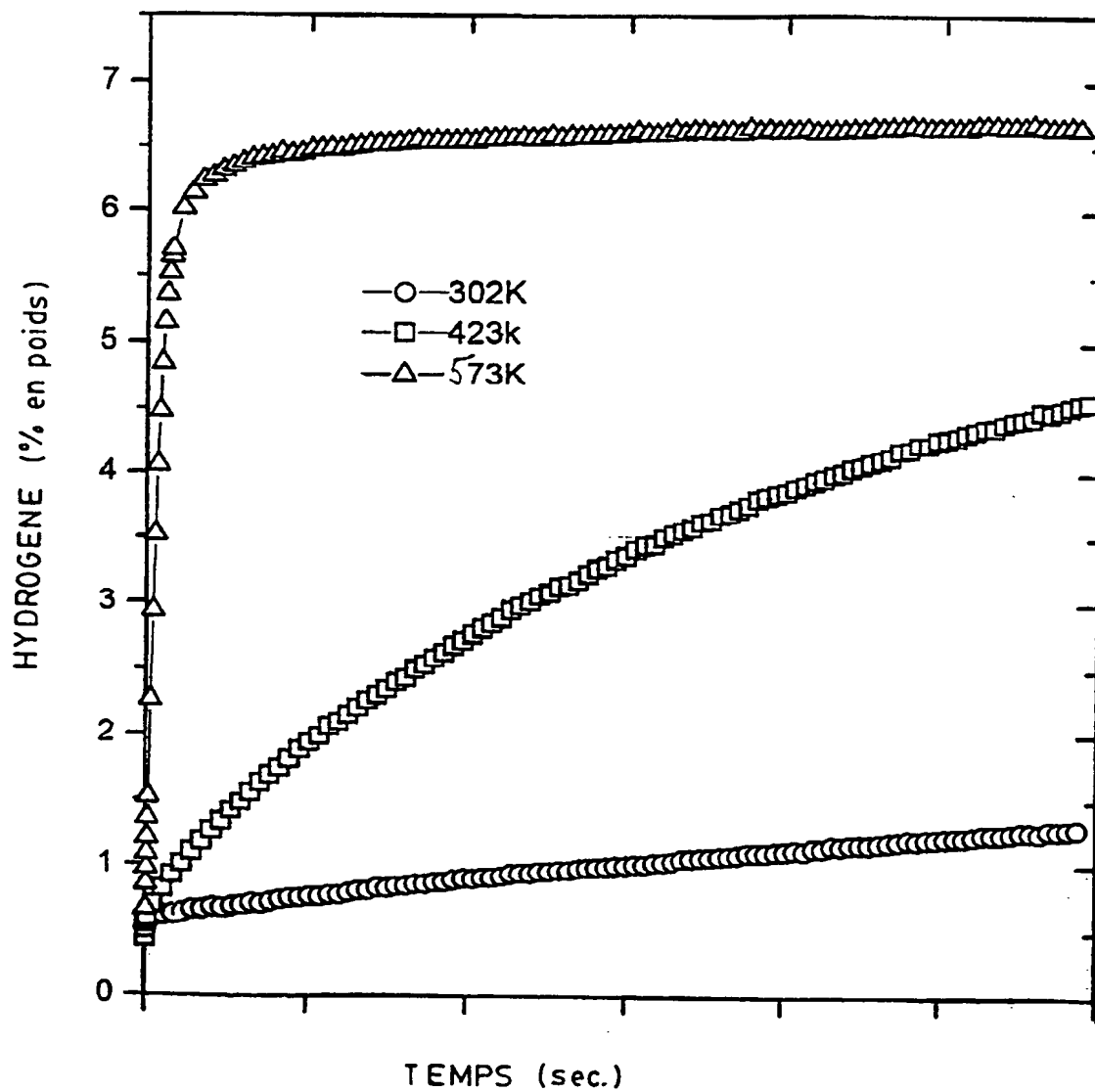
34 / 40

MgH<sub>2</sub> + 5 at% Ce BROYE MECANIQUEMENT PENDANT 20h  
P = 150 psi

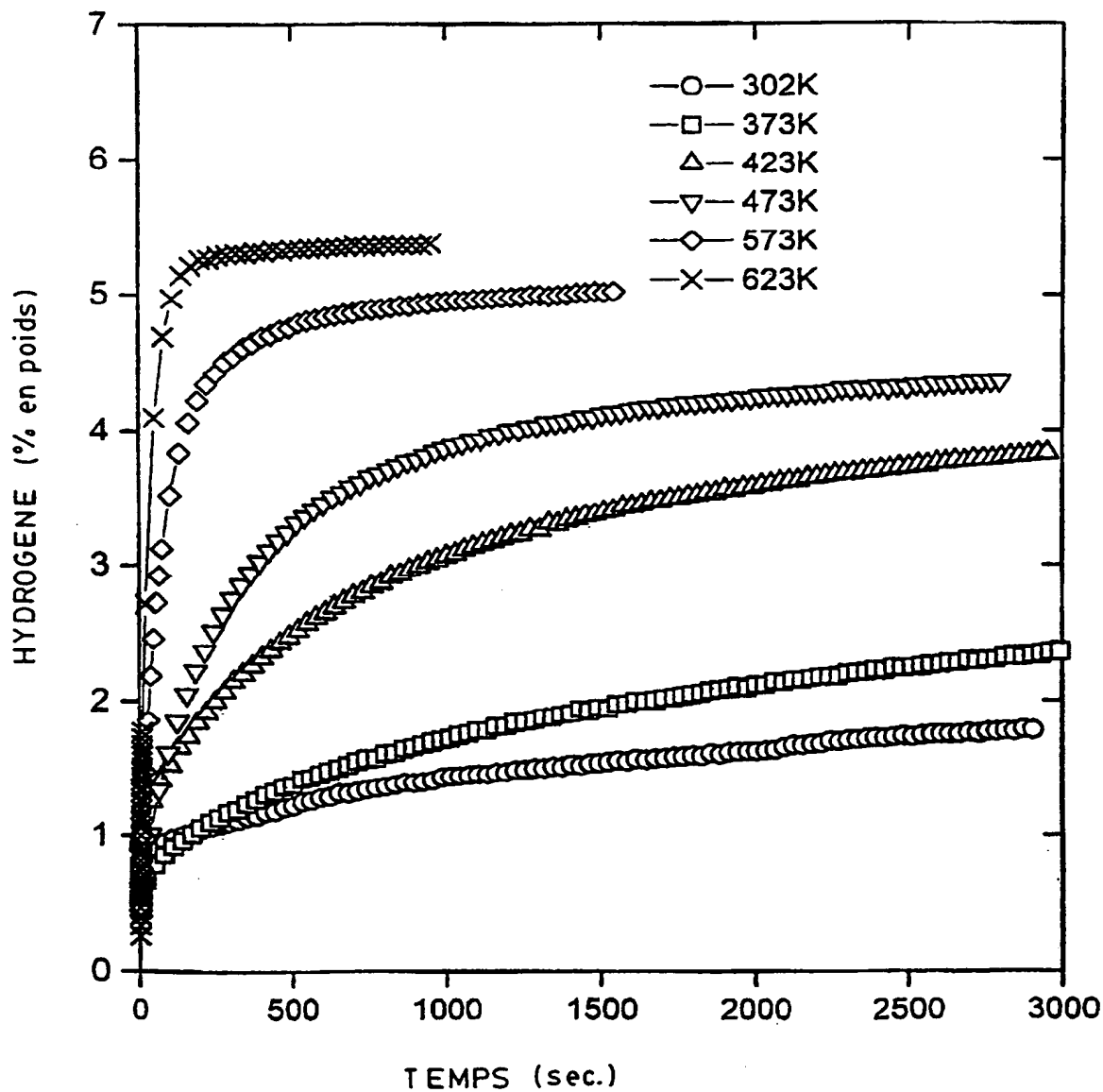
FIG. 34

35 / 40

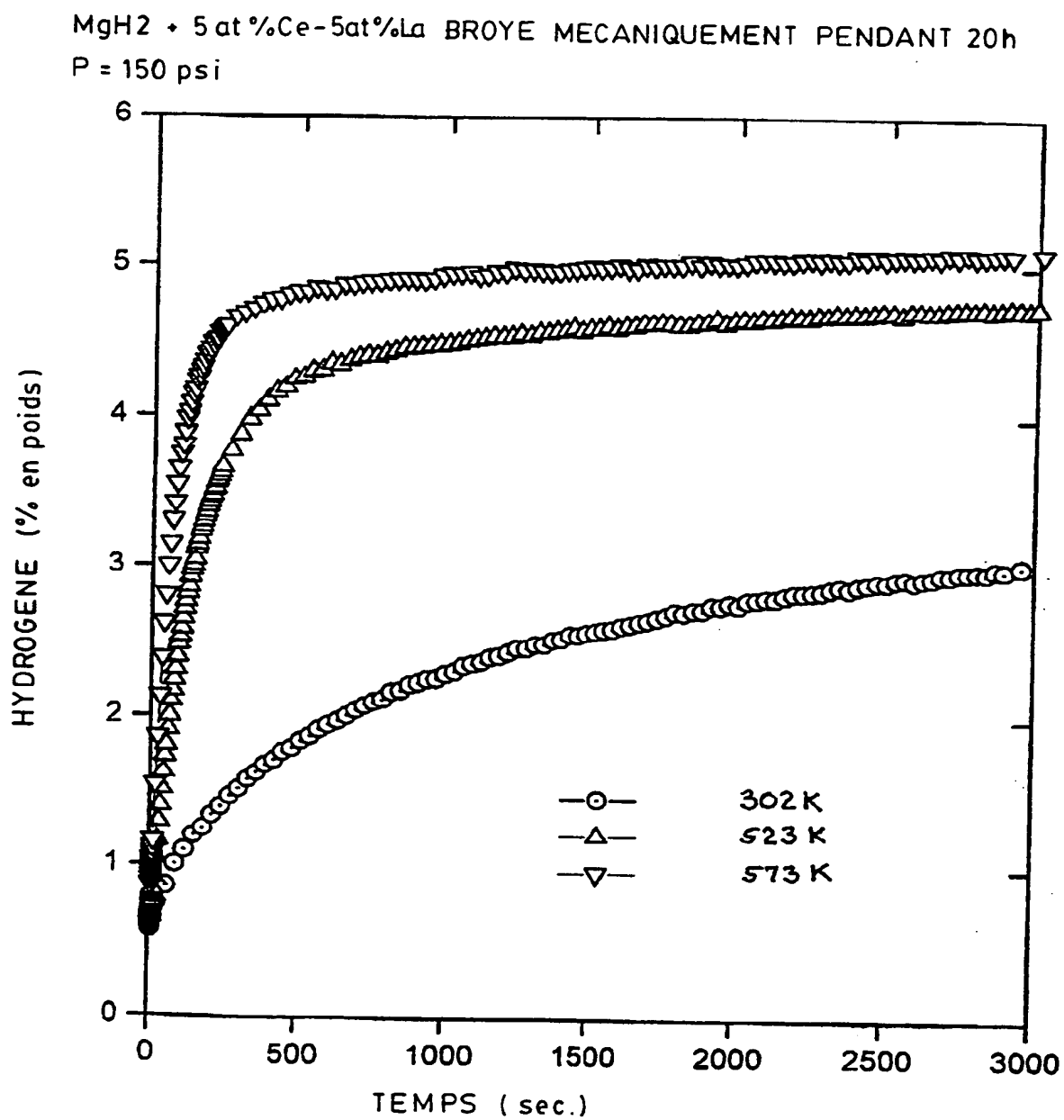
MgH<sub>2</sub> + 5wt % Y, BROYE MECANIQUEMENT PENDANT 20h  
P = 150 psi

FIG. 35

36 / 40

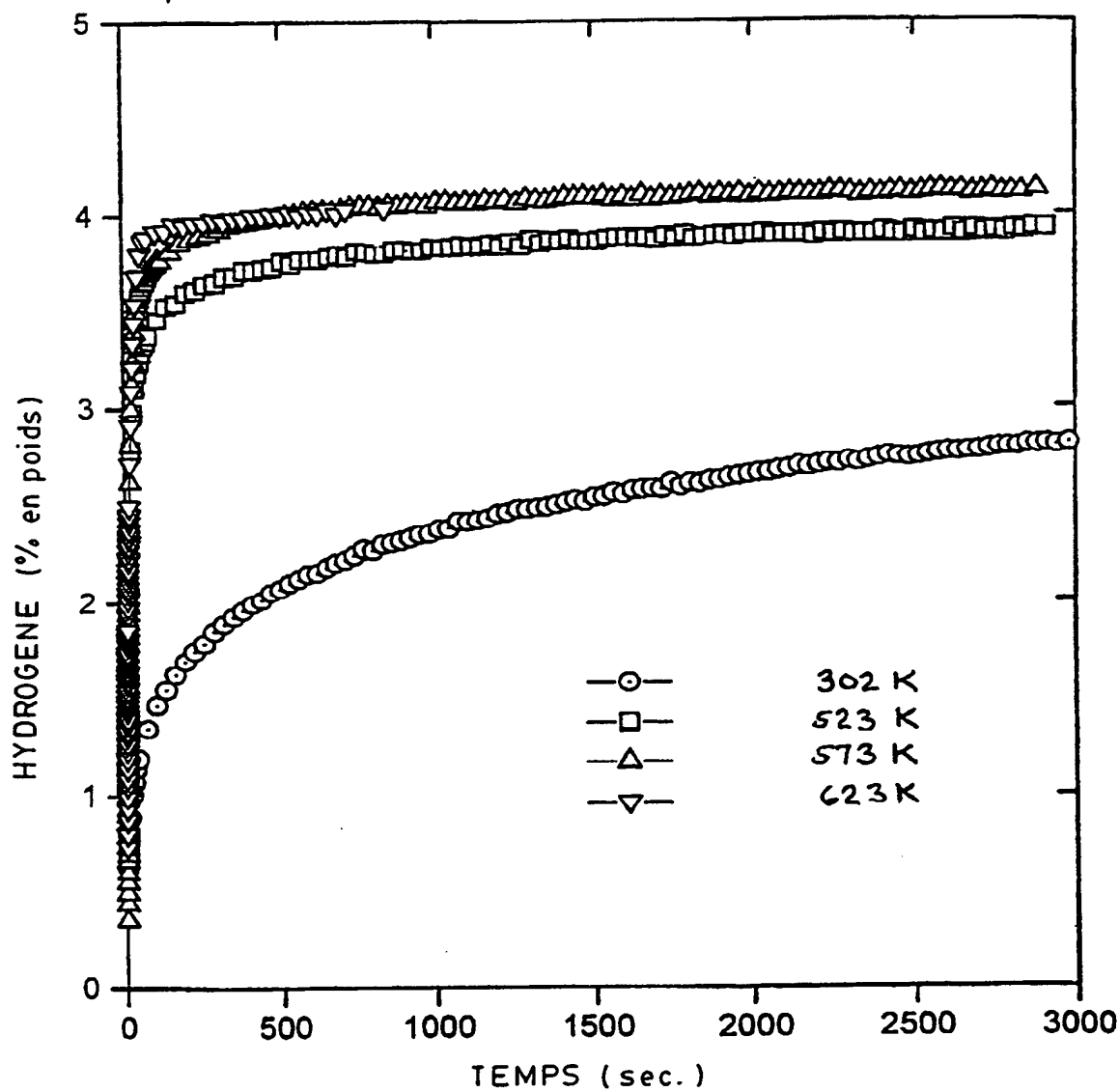
MgH<sub>2</sub> + 5 at % La BROYE MECANIQUEMENT PENDANT 20hFIG. 36

37/40

FIG. 37

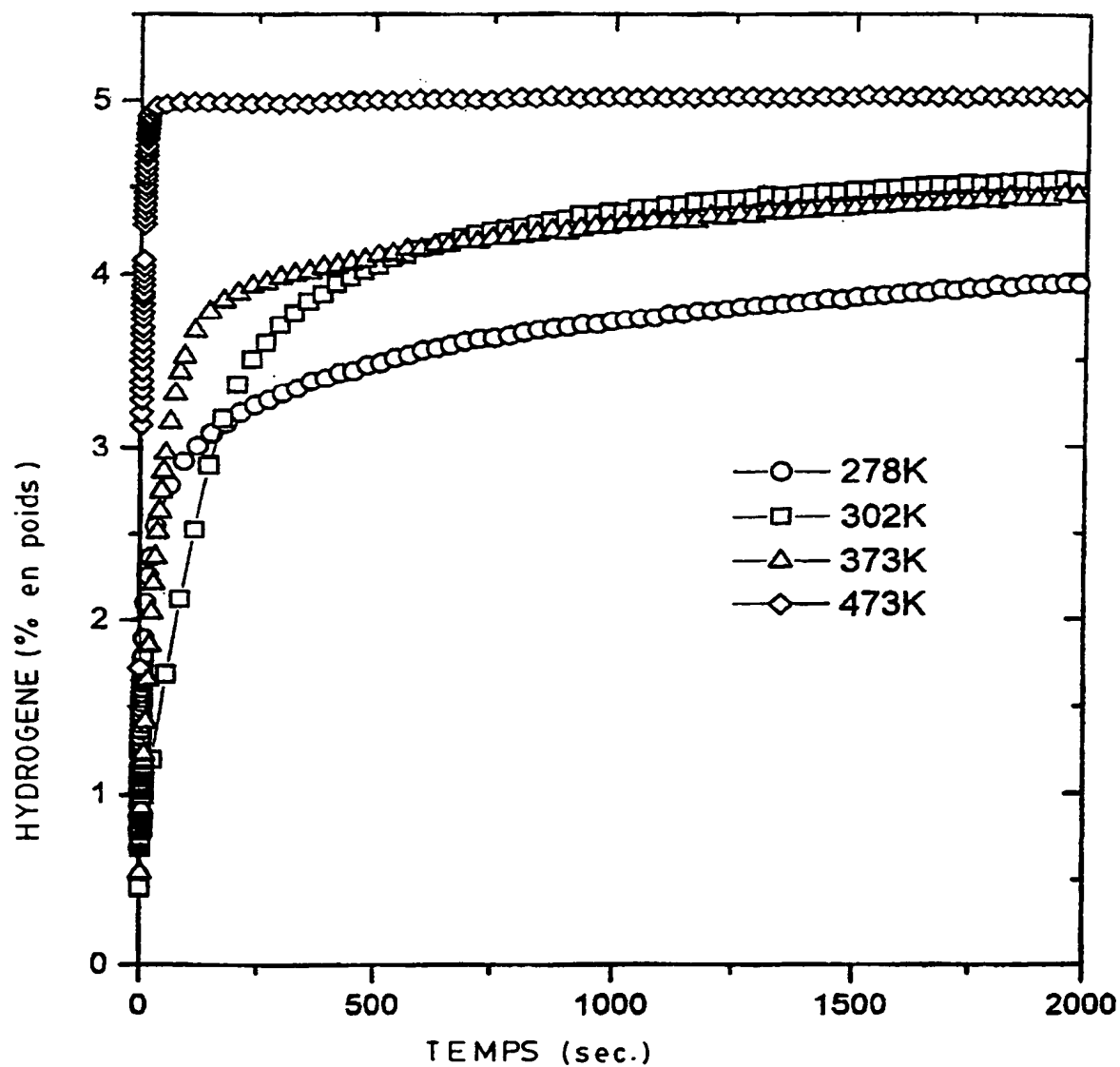
38 / 40

MgH<sub>2</sub> + 5at % Ce + 5at % La + 5at % V MECANIQUEMENT  
BROYE PENDANT 20 h  
P = 150 psi

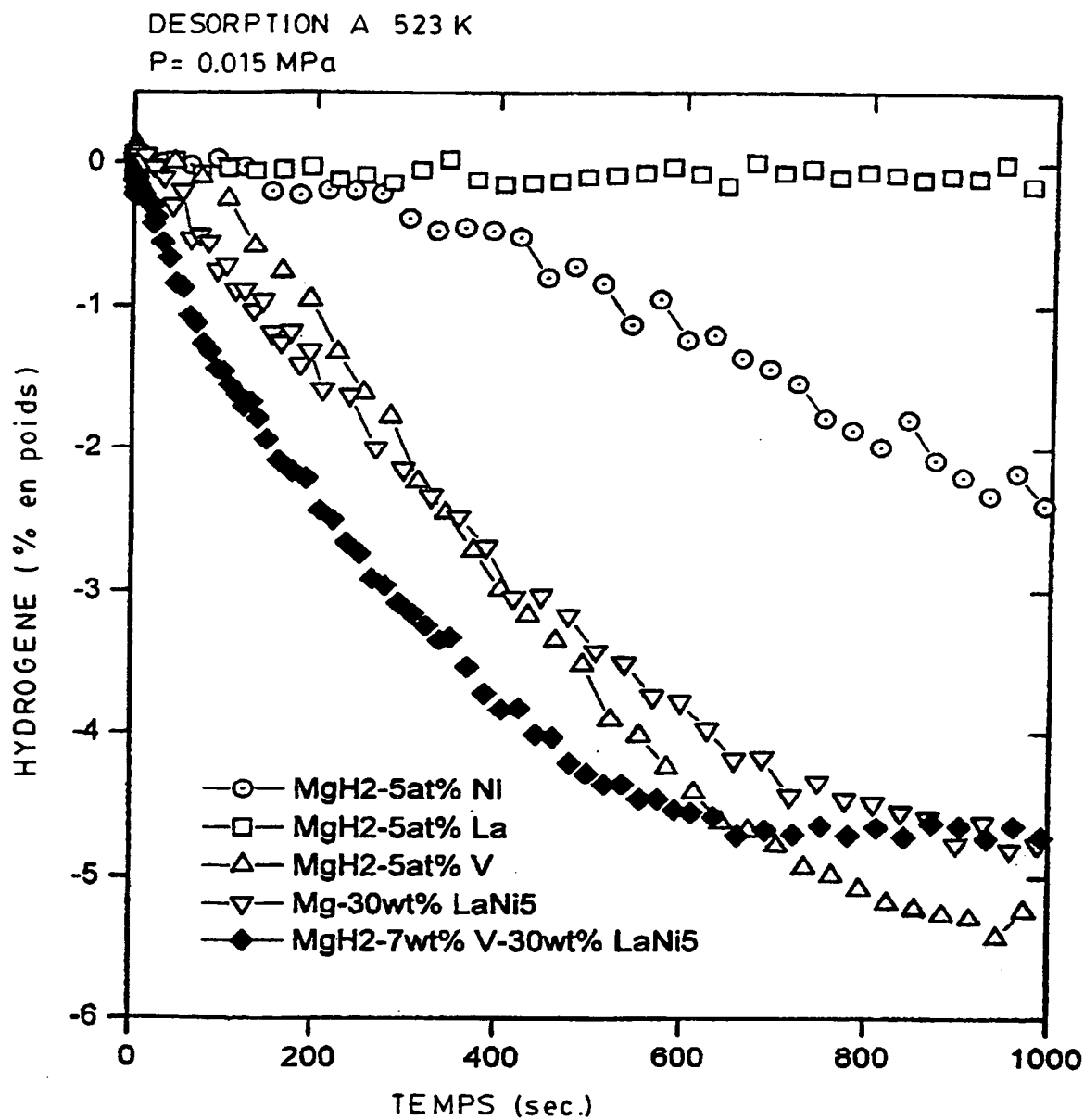
FIG. 38

39 / 40

MgH<sub>2</sub>-7 % EN POIDS V- 30% EN POIDS LaNi<sub>5</sub> MECANIQUEMENT BROYE  
P = 150 psi PENDANT 20 h

FIG. 39

40 / 40

FIG. 40



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CA 98/00987

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B22F9/02 B22F9/04 B22F1/00 C01B3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B22F C22C H01M C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 162 108 A (BOGDANOVIC BORISLAV) 10 November 1992 see column 5, line 21 - line 34 ---	1-14
X	US 5 536 586 A (TSUSHIO YOSHINORI ET AL) 16 July 1996 see figure 13 see example 8 ---	1-14
X	US 5 554 456 A (OVSHINSKY STANFORD R ET AL) 10 September 1996 see column 12, line 32 - line 35 see column 12, line 65 - column 13, line 15 ---	1-14
X	WO 96 19594 A (ENERGY CONVERSION DEVICES INC) 27 June 1996 see page 18, line 8 - line 23 ---	1-14
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 February 1999

Date of mailing of the international search report

19/02/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Riba Vilanova, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/CA 98/00987

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEN Y ET AL: "FORMATION OF METAL - HYDRIDES BY MECHANICAL ALLOYING" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 217, no. 2, 1 February 1995, pages 181-184, XP000486485 See the whole document ---	1-14
X	FUJII H ET AL: "Hydriding properties of the Mg <sub>2</sub> Ni@H system synthesized by reactive mechanical grinding" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 232, no. 1-2, January 1996, page 116-119 XP004077233 see the whole document ---	1-14
X	HUOT J ET AL: "Mechanical alloying of Mg@Ni compounds under hydrogen and inert atmosphere" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 231, 15 December 1995, page 815-819 XP004077434 see the whole document -----	1-14

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/CA 98/00987

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5162108	A	10-11-1992	DE 3247360 A	05-07-1984
			AU 568524 B	07-01-1988
			AU 2275483 A	28-06-1984
			CA 1225077 A	04-08-1987
			CA 1233157 C	23-02-1988
			DE 3382583 A	30-07-1992
			DK 145791 A	12-08-1991
			DK 592283 A,B,	23-06-1984
			EP 0112548 A	04-07-1984
			EP 0316968 A	24-05-1989
			IE 58026 B	16-06-1993
			IE 58010 B	16-06-1993
			JP 59174501 A	03-10-1984
			US 4798718 A	17-01-1989
			US 4554152 A	19-11-1985
			US 5199972 A	06-04-1993
US 5536586	A	16-07-1996	JP 6299272 A	25-10-1994
			DE 4405497 A	25-08-1994
US 5554456	A	10-09-1996	US 5506069 A	09-04-1996
			US 5616432 A	01-04-1997
			US 5536591 A	16-07-1996
			AU 694033 B	09-07-1998
			AU 5676196 A	29-11-1996
			CA 2219522 A	14-11-1996
			EP 0826249 A	04-03-1998
			NO 975138 A	07-01-1998
			WO 9636083 A	14-11-1996
			AU 697537 B	08-10-1998
			AU 2654295 A	05-01-1996
			CA 2191114 A	21-12-1995
			EP 0765531 A	02-04-1997
			JP 10501370 T	03-02-1998
			WO 9534918 A	21-12-1997
			AU 6039496 A	29-11-1996
			CA 2219231 A	14-11-1996
			EP 0832501 A	01-04-1998
			NO 975139 A	07-01-1998
			WO 9636084 A	14-11-1996
			AU 5385596 A	07-11-1996
			CA 2215666 A	24-10-1996
			EP 0823134 A	11-02-1998
			WO 9633518 A	24-10-1996
WO 9619594	A	27-06-1996	AU 4469196 A	10-07-1996
			CA 2206252 A	27-06-1996
			EP 0799324 A	08-10-1997

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

C. Inde internationale No

PCT/CA 98/00987

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 B22F9/02 B22F9/04 B22F1/00 C01B3/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 B22F C22C H01M C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 162 108 A (BOGDANOVIC BORISLAV) 10 novembre 1992 voir colonne 5, ligne 21 - ligne 34 ---	1-14
X	US 5 536 586 A (TSUSHIO YOSHINORI ET AL) 16 juillet 1996 voir figure 13 voir exemple 8 ---	1-14
X	US 5 554 456 A (OVSHINSKY STANFORD R ET AL) 10 septembre 1996 voir colonne 12, ligne 32 - ligne 35 voir colonne 12, ligne 65 - colonne 13, ligne 15 ---	1-14
X	WO 96 19594 A (ENERGY CONVERSION DEVICES INC) 27 juin 1996 voir page 18, ligne 8 - ligne 23 ---	1-14
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 février 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19/02/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Riba Vilanova, M

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

C. Inde internationale No

PCT/CA 98/00987

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CHEN Y ET AL: "FORMATION OF METAL HYDRIDES BY MECHANICAL ALLOYING" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 217, no. 2, 1 février 1995, pages 181-184, XP000486485 voir le document complet ---	1-14
X	FUJII H ET AL: "Hydriding properties of the Mg <sub>2</sub> Ni@H system synthesized by reactive mechanical grinding" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 232, no. 1-2, janvier 1996, page 116-119 XP004077233 voir le document complet ---	1-14
X	HUOT J ET AL: "Mechanical alloying of Mg@Ni compounds under hydrogen and inert atmosphere" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 231, 15 décembre 1995, page 815-819 XP004077434 voir le document complet -----	1-14

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

...ande internationale No

PCT/CA 98/00987

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5162108 A	10-11-1992	DE 3247360 A	05-07-1984
		AU 568524 B	07-01-1988
		AU 2275483 A	28-06-1984
		CA 1225077 A	04-08-1987
		CA 1233157 C	23-02-1988
		DE 3382583 A	30-07-1992
		DK 145791 A	12-08-1991
		DK 592283 A, B,	23-06-1984
		EP 0112548 A	04-07-1984
		EP 0316968 A	24-05-1989
		IE 58026 B	16-06-1993
		IE 58010 B	16-06-1993
		JP 59174501 A	03-10-1984
		US 4798718 A	17-01-1989
		US 4554152 A	19-11-1985
		US 5199972 A	06-04-1993
US 5536586 A	16-07-1996	JP 6299272 A	25-10-1994
		DE 4405497 A	25-08-1994
US 5554456 A	10-09-1996	US 5506069 A	09-04-1996
		US 5616432 A	01-04-1997
		US 5536591 A	16-07-1996
		AU 694033 B	09-07-1998
		AU 5676196 A	29-11-1996
		CA 2219522 A	14-11-1996
		EP 0826249 A	04-03-1998
		NO 975138 A	07-01-1998
		WO 9636083 A	14-11-1996
		AU 697537 B	08-10-1998
		AU 2654295 A	05-01-1996
		CA 2191114 A	21-12-1995
		EP 0765531 A	02-04-1997
		JP 10501370 T	03-02-1998
		WO 9534918 A	21-12-1997
		AU 6039496 A	29-11-1996
		CA 2219231 A	14-11-1996
		EP 0832501 A	01-04-1998
		NO 975139 A	07-01-1998
		WO 9636084 A	14-11-1996
		AU 5385596 A	07-11-1996
		CA 2215666 A	24-10-1996
		EP 0823134 A	11-02-1998
		WO 9633518 A	24-10-1996
WO 9619594 A	27-06-1996	AU 4469196 A	10-07-1996
		CA 2206252 A	27-06-1996
		EP 0799324 A	08-10-1997

## REVENDICATIONS MODIFIEES

[reçues par le Bureau international le 19 avril 1999 (19.04.99);  
revendications originales 1-15 remplacées par les nouvelles revendications 1-14 (3 pages)]

5

1. Procédé de préparation d'un nanocomposite de structure nanocristalline à base de magnésium et d'un ou plusieurs autres éléments ou composés connus pour absorber l'hydrogène et être peu miscibles au broyage avec le magnésium ou son hydrure, caractérisé en ce que :

10

(a) on soumet à une hydrogénation du magnésium ou un composé à base de magnésium connu pour absorber l'hydrogène en vue d'obtenir l'hydrure correspondant sous la forme d'une poudre;

15

(b) on mélange la poudre d'hydrure ainsi obtenue avec l'autre ou les autres éléments ou composés ou un hydrure de ce ou ces autres éléments ou composés;

(c) on soumet le mélange ainsi obtenu à un broyage mécanique intense jusqu'à obtention du nanocomposite correspondant sous la forme d'un hydrure; et, si requis,

20

(d) on soumet le nanocomposite obtenu à l'étape (c) à une désorption d'hydrogène.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, à l'étape (a), on utilise du magnésium.

25

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, à l'étape (a), on utilise un composé à base de magnésium de formule :



30

dans lequel A est au moins un élément choisi dans le groupe constitué par Li, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Zr, Nb, Mo, In, Sn, O, Si, B, C, F et Be, et x est un nombre inférieur ou égal à 0,3.

35

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que, à l'étape (b), on utilise l'autre élément ou composé en quantité telle que le pourcentage atomique de cet autre élément ou composé dans le mélange soit égal à 3%.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 caractérisé en ce que, à l'étape (c), on soumet le mélange à un broyage mécanique intense dans un broyeur à billes pour une période comprise entre 5 et 20 heures.

10

13. Un nanocomposite de structure nanocristalline à base de magnésium et d'un ou plusieurs autres éléments ou composés connus pour absorber l'hydrogène, caractérisé en ce qu'il est obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 et il présente une microstructure très fine avec des interfaces activées.

15

14. Usage du nanocomposite selon la revendication 13 pour le stockage et le transport de l'hydrogène.



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

C. Code internationale No

PCT/CA 98/00987

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 6    B22F9/02    B22F9/04    B22F1/00    C01B3/00		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6    B22F    C22C    H01M    C01B		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 162 108 A (BOGDANOVIC BORISLAV) 10 novembre 1992 voir colonne 5, ligne 21 - ligne 34 ---	1-14
X	US 5 536 586 A (TSUSHIO YOSHINORI ET AL) 16 juillet 1996 voir figure 13 voir exemple 8 ---	1-14
X	US 5 554 456 A (OVSHINSKY STANFORD R ET AL) 10 septembre 1996 voir colonne 12, ligne 32 - ligne 35 voir colonne 12, ligne 65 - colonne 13, ligne 15 ---	1-14
X	WO 96 19594 A (ENERGY CONVERSION DEVICES INC) 27 juin 1996 voir page 18, ligne 8 - ligne 23 ---	1-14
-/-		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</span> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
12 février 1999		19/02/1999
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale		Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Riba Vilanova, M

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

C. Étude internationale No

PCT/CA 98/00987

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CHEN Y ET AL: "FORMATION OF METAL HYDRIDES BY MECHANICAL ALLOYING" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 217, no. 2, 1 février 1995, pages 181-184, XP000486485 voir le document complet ----	1-14
X	FUJII H ET AL: "Hydriding properties of the Mg <sub>2</sub> Ni@H system synthesized by reactive mechanical grinding" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 232, no. 1-2, janvier 1996, page 116-119 XP004077233 voir le document complet ----	1-14
X	HUOT J ET AL: "Mechanical alloying of Mg@Ni compounds under hydrogen and inert atmosphere" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 231, 15 décembre 1995, page 815-819 XP004077434 voir le document complet -----	1-14

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

L. ande Internationale No

PCT/CA 98/00987

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5162108 A	10-11-1992	DE 3247360 A	05-07-1984
		AU 568524 B	07-01-1988
		AU 2275483 A	28-06-1984
		CA 1225077 A	04-08-1987
		CA 1233157 C	23-02-1988
		DE 3382583 A	30-07-1992
		DK 145791 A	12-08-1991
		DK 592283 A, B,	23-06-1984
		EP 0112548 A	04-07-1984
		EP 0316968 A	24-05-1989
		IE 58026 B	16-06-1993
		IE 58010 B	16-06-1993
		JP 59174501 A	03-10-1984
		US 4798718 A	17-01-1989
		US 4554152 A	19-11-1985
		US 5199972 A	06-04-1993
US 5536586 A	16-07-1996	JP 6299272 A	25-10-1994
		DE 4405497 A	25-08-1994
US 5554456 A	10-09-1996	US 5506069 A	09-04-1996
		US 5616432 A	01-04-1997
		US 5536591 A	16-07-1996
		AU 694033 B	09-07-1998
		AU 5676196 A	29-11-1996
		CA 2219522 A	14-11-1996
		EP 0826249 A	04-03-1998
		NO 975138 A	07-01-1998
		WO 9636083 A	14-11-1996
		AU 697537 B	08-10-1998
		AU 2654295 A	05-01-1996
		CA 2191114 A	21-12-1995
		EP 0765531 A	02-04-1997
		JP 10501370 T	03-02-1998
		WO 9534918 A	21-12-1997
		AU 6039496 A	29-11-1996
		CA 2219231 A	14-11-1996
		EP 0832501 A	01-04-1998
		NO 975139 A	07-01-1998
		WO 9636084 A	14-11-1996
		AU 5385596 A	07-11-1996
		CA 2215666 A	24-10-1996
		EP 0823134 A	11-02-1998
		WO 9633518 A	24-10-1996
WO 9619594 A	27-06-1996	AU 4469196 A	10-07-1996
		CA 2206252 A	27-06-1996
		EP 0799324 A	08-10-1997



(72) SCHULZ, Robert, CA  
(72) LIANG, Guoxiang, CA  
(72) LALANDE, Guy, CA  
(72) HUOT, Jacques, CA  
(72) BOILY, Sabin, CA  
(72) VAN NESTE, André, CA  
(71) HYDRO-QUÉBEC, CA

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> C22C 23/00, C01B 6/04

(54) **NANOCOMPOSITES A INTERFACES ACTIVEES PREPARES  
PAR BROYAGE MECANIQUE D'HYDRURES DE  
MAGNESIUM ET USAGE DE CEUX-CI POUR LE STOCKAGE  
D'HYDROGENE**

(54) **ACTIVATED INTERFACE NANOCOMPOSITES PREPARED BY  
MECHANICAL GRINDING OF MAGNESIUM HYDRIDES  
AND THEIR USE FOR HYDROGEN STORAGE**

(57) L'invention vise un procédé de préparation d'un nanocomposite à base de magnésium et d'un autre élément ou composé connu pour absorber l'hydrogène et être peu miscible au broyage avec le magnésium ou son hydrure, tel le vanadium ou le nobium. Selon ce procédé, on soumet le magnésium ou un composé à base de magnésium connu pour absorber l'hydrogène à une hydrogénation en vue d'obtenir l'hydrure correspondant sous la forme d'une poudre. On mélange alors la poudre d'hydrure ainsi obtenue avec l'autre élément ou composé ou un hydrure de cet autre élément ou composé et on soumet le mélange ainsi obtenu à un broyage mécanique intense jusqu'à obtention du nanocomposite correspondant sous la forme d'un hydrure. Enfin, on soumet le nanocomposite ainsi obtenu à une désorption d'hydrogène. L'invention vise aussi le nanocomposite à base de Mg ainsi préparé, qui a l'avantage d'être peu coûteux et d'avoir des performances inégalées pour le stockage de l'hydrogène grâce à sa microstructure (c'est-à-dire à la nature des interfaces et à la distribution spatiale de ses composantes) qui est extrêmement fine et donne lieu à un effet de synergie incroyable entre le Mg et l'autre élément ou composé.

(57) The invention concerns a preparation process for a magnesium-based nanocomposite and another element or compound known for absorbing hydrogen and being non-miscible upon grinding with magnesium or its hydride, such as vanadium or nobium. According to this process, magnesium or a magnesium-based compound known for absorbing hydrogen is subjected to hydrogenation with a view to producing the corresponding hydride in powder form. The resulting hydride powder is mixed with the other element or compound or a hydride of this other element or compound and the resulting mixture is subjected to intense mechanical grinding until the corresponding nanocomposite in hydride form is obtained. The nanocomposite produced in this way is subjected to hydrogen desorption. The invention also concerns the Mg-based nanocomposite thus prepared which has the advantage of being inexpensive and having unrivalled performance for hydrogen storage because of its microstructure (that is, the nature of the interfaces and spatial distribution of its components) which is extremely fine and gives rise to an incredible synergy effect between the Mg and the other element or compound.





## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>B22F 9/02, 9/04, 1/00, C01B 3/00</b>		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/20422</b>
			(43) Date de publication internationale: 29 avril 1999 (29.04.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/CA98/00987		(74) Mandataire: ROBIC; 55, Saint-Jacques, Montréal, Québec H2Y 3X2 (CA).	
(22) Date de dépôt international: 21 octobre 1998 (21.10.98)			
(30) Données relatives à la priorité: 2,217,095 22 octobre 1997 (22.10.97) CA		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): HY-DRO-QUEBEC [CA/CA]; 75, René-Lévesque Ouest, Montréal, Québec H2Z 1A4 (CA).		Publiée Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.	
(72) Inventeurs; et			
(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): SCHULZ, Robert [CA/CA]; 68, Bel Horizon, Sainte-Julie, Québec J0L 2S0 (CA). LIANG, Guoxiang [CA/CA]; Résidence de l'Université Laval, Appartement 108, 2240, chemin Sainte-Foy, Québec, Québec G1V 1B5 (CA). LALANDE, Guy [CA/CA]; 4776, Bréboeuf, Montréal, Québec H2J 3L3 (CA). HUOT, Jacques [CA/CA]; Appartement 404, 104, boulevard des Haut-Bois, Sainte-Julie, Québec J0L 2S0 (CA). BOILY, Sabin [CA/CA]; 1676, Labonté, Chambly, Québec J3L 5M6 (CA). VAN NESTE, André [CA/CA]; 1127, avenue Beaupré, Sainte-Foy, Québec G1W 4B6 (CA).			

(54) Title: NANOCOMPOSITES WITH ACTIVATED INTERFACES PREPARED BY MECHANICAL GRINDING OF MAGNESIUM HYDRIDES AND USE FOR STORING HYDROGEN

(54) Titre: NANOCOMPOSITES A INTERFACES ACTIVEES PREPARES PAR BROUAGE MECANIQUE D'HYDRURES DE MAGNESIUM ET USAGE DE CEUX-CI POUR LE STOCKAGE D'HYDROGENE

## (57) Abstract

The invention concerns a method for preparing a nanocomposite based on magnesium and another element or compound known to absorb hydrogen and hardly miscible when ground with magnesium or its hydride, such as vanadium, titanium or niobium. The method is characterised in that it consists in submitting magnesium or a compound based on magnesium known to absorb hydrogen to hydrogenation to obtain the corresponding hydride in powder form. Said resulting powder hydride is then mixed with the other element or compound or a hydride of said other element or compound and the resulting mixture is subjected to intense mechanical grinding until the corresponding nanocomposite is obtained in the form of a hydride. Finally, if necessary, the resulting nanocomposite is subjected to hydrogen desorption. The invention also concerns the resulting nanocomposite based on Mg, which has the advantage of being inexpensive and highly efficient for storing hydrogen owing to its microstructure (that is owing to the nature of its interfaces and the spatial distribution of its constituents) which is extremely fine and provides an excellent synergistic effect between Mg and the other element or compound.

